N° 7 1940-1941

Revue générale
des Sciences
pures et appliquées

FONDATEUR : L. OLIVIER (1890-1920).
DIRECTEURS : J.-P. LANGLOIS (1910-1923), L. MANGIN (1924-1937).
DIRECTEUR :
R. ANTHONY, Professeur au Muséum national d'Histoire Naturelle.

Adresser tout ce qui concerne la rédaction à M. le Dr Gaston DOIN,
8, Place de l'Odéon, Paris (VIe)

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

D'Arsonval (1851-1940)

Au matin du 31 décembre 1940, mourait, en sa demeure de La Borie où il était né quatre-vingt-neuf ans plus tôt, Arsène d'ARSONVAL, successeur de Claude Bernard et de Brown-Sequard à la chaire de médecine du Collège de France et véritable introducteur de la physique dans les sciences médicales.

En des temps moins tragiques, la France aurait mieux compris la perte immense que lui causait la disparition de ce grand savant qui, durant sa longue existence toute consacrée au labeur et à l'effort, s'intéressa à presque toutes les branches de la Science et de la Médecine et devait, dans chacune d'elles, se signaler par quelque lumineuse synthèse ou par quelque géniale invention.

Du moins l'élite à laquelle s'adresse la *Revue Générale des Sciences* aura déjà mesuré la grandeur de ce deuil, car tous ses lecteurs ont été — on peut dire — « nourris », depuis bien des lustres, par l'enregistrement qu'à chacune des retentissantes découvertes et communications du Maître (et l'on sait à quel rythme elles se sont succédé) la Revue ne manqua jamais d'en faire.

Chargé d'adresser en son nom un dernier adieu à l'illustre Savant, dans l'intimité de qui j'ai eu l'insigne honneur de vivre depuis plus de dix ans, je ne crois pas qu'il soit possible de le mieux célébrer et caractériser que par la page grandiose à lui consacrée par son Collègue de l'Académie des Sciences, Paul Painlevé, en 1933, le jour même de son jubilé. La voici :

« Le don le plus précieux que les dieux puissent « accorder à un mortel, a écrit Gœthe un jour, « c'est la *personnalité*. Il est difficile d'évoquer la « figure intellectuelle de d'ARSONVAL sans que cette « citation de Gœthe revienne à la mémoire.

« Dès ses débuts, son originalité éclate dans toutes « ses recherches, dans leur objet comme dans leurs « méthodes. Est-il un *mathématicien* cet investiga- « teur qui ne connaît que les faits et, même s'il s'agit « de mesures précises, repousse les symboles abstraits « que d'autres eussent si volontiers, pour un tel « objet, appelés à leur secours? Est-ce donc un « *empirique* ce passionné d'expériences rigoureuses « qui veut justement doter une science et une in- « dustrie, empiriques encore — l'électricité — d'ins- « truments rationnels dont l'arbitraire soit banni? « Est-ce donc un *doctrinaire* celui qui s'efforce de « pénétrer avec tant d'acuité les théories électro- « magnétiques les plus audacieuses et n'en veut re- « tenir néanmoins que les faits positifs dont il tirera « des applications immédiates? Est-ce un *physiolo-* « *giste* cet observateur constamment en éveil devant « tous les phénomènes physiques ou électriques et « qui, devinant le champ de la science ouvert devant « eux, ne les laisse pas enfermer dans le jeu d'un « muscle et dans ses variations d'élasticité ou de « température? Non, ce savant, dont la vie entière « n'est qu'un long travail, n'est ni un mathématicien, « ni un ingénieur spécialisé, ni un physicien créa- « teur d'une doctrine où il s'enferme. Malgré ses « affinités ancestrales, malgré l'enrichissement que « lui doivent les moyens curatifs dont dispose l'hu- « manité, c'est aussi restreindre son rôle que d'en « faire un médecin chercheur de remèdes. *Il est* « d'ARSONVAL »!

S'il me fallait maintenant appuyer de « faits » les idées générales dégagées par Paul Painlevé, il me suffirait de rappeler ici par quelques dates essentielles, les étapes fondamentales de cette grande carrière.

De 1874 à 1878, c'est-à-dire de 23 à 27 ans (au Laboratoire de Claude BERNARD) : travaux de Calorimétrie et, à cet effet, construction d'étuves, régulateurs thermiques, régulateurs d'écoulement d'eau, passés tout de suite dans les Laboratoires de Physiologie (par exemple : celui de PASTEUR à l'Ecole Normale) et dans ceux de l'Industrie (par exemple : aux Poudres et Salpêtres) — Premières recherches en électricité par de nouvelles aiguilles d'exploration thermo-électrique — Nouvelles électrodes impolarisables — Le téléphone, d'invention récente, employé comme révélateur des courants musculaires — Présentation de principes nouveaux en téléphonie, appliqués dans la période suivante à des appareils qui équiperont le réseau d'Etat Français de 1880 à 1890.

De 1878 à 1882. — Contribution à l'étude du problème de l'avion avec MAREY, RICHET et TATIN — Continuation des recherches en électricité animale et en électricité industrielle (galvanomètre d'ARSONVAL-DEPREZ) — Décharge de condensateurs introduite sur le chariot de DU BOIS RAYMOND comme procédé de mesure exacte de l'excitabilité électrique — Organisation du Secrétariat Général de l'Exposition Electrique de 1881 et collaboration au Journal « La Lumière Electrique » — Obtention au Congrès de 1881 de l'unification internationale des mesures électriques, sur la base du système C. G. S. dans les appareils électro-médicaux — Campagne avec Marcel DEPREZ pour poser le principe fondamental de la « tension » dans le transport futur de l'énergie électrique à distance. Sensationnelle réalisation par les mêmes de ce transport au Congrès de Munich, 1882, grâce à un équipement nouveau de la dynamo GRAMME et coopération à toutes les applications ultérieures à Paris et en Province (Grenoble, etc.).

De 1882 à 1890. — Participation à la création de la Société des Electriciens et de l'Ecole Supérieure d'Electricité — Innombrables communications aux Académies des Sciences, de Médecine, à la Société de Biologie, à celle des Electriciens, etc. sur les sujets les plus divers, en particulier : *en Electricité Industrielle*; les accidents industriels de l'électricité; la mort apparente et la résurrection par les procédés de la respiration artificielle.

En Electricité Animale : l'origine musculaire de l'électricité chez les poissons dits électriques. Réalisation du muscle artificiel. L'établissement des courbes caractéristiques de l'excitation électrique. L'introduction en thérapeutique de la voltaïsation sinusoïdale. L'effet paradoxal sur les nerfs et les muscles des courants alternatifs à fréquence progressivement accrue et l'alternateur mécanique de son invention à 10.000 fréquences. Collaboration aux travaux de BROWN-SEQUARD sur les extraits d'organes et naissance des méthodes opothérapiques modernes.

De 1890 à 1899. — L'application de « l'oscillateur » de HERTZ à très haute fréquence aux nerfs et aux muscles et confirmation de leur totale insensibilité à ces courants, mais étude des effets thermiques et vaso-moteurs internes produits par leur passage dans le corps humain : *Naissance de la haute fréquence médico-chirurgicale.* Ses premières applications en 1896 à la thérapeutique sur des malades de l'Hôtel-Dieu de Paris. Publications sans interruption des effets biologiques de la Haute Fréquence et voyages de vulgarisation en France et à l'Etranger — Période également triomphale de l'application des extraits d'organes à la thérapeutique et présentation à la Société de Biologie en 1891 de la charte constitutive de toute l'organothérapie moderne — Coopération à la construction des premières voitures automobiles avec LEVASSOR — Immense contribution à la diffusion de l'emploi des rayons X, récemment découverts, par construction du « meuble à grande puissance » d'ARSONVAL-GAIFFE — Contribution également à la propagation de la T. S. F. nouvellement née par équipement de la Tour Eiffel au moyen d'un poste émetteur sorti du Laboratoire de d'ARSONVAL.

De 1898 à 1902. — Construction de thermomètres incongelables à moins 180 degrés au moyen de l'éther de pétrole — Collaboration avec Georges CLAUDE à la réalisation du procédé de fabrication industrielle de l'air liquide sur le principe de la détente sur un piston. Conservation de l'air liquide dans les vases à double paroi — Accumulateurs nouveaux (système d'ARSONVAL-VAUGEOIS) qui serviront à l'équipement de nos premiers sous-marins et de plusieurs lignes électriques de nos transports parisiens.

De 1902 à 1914. — Travaux sur les emplois divers de la Haute Fréquence. Perfectionnement aux meubles de H. F. et appareils nouveaux — Premiers essais en téléphonie sans fil de la lampe triode de LEE DE FOREST avec le Capitaine FERRIÉ — Puissante coopération aux travaux de l'Institut Général Psychologique, de l'Institut d'Hydrologie et de maintes autres Sociétés.

Guerre 1914 à 1918. — Expériences avec Georges CLAUDE de bombes à oxygène liquide — Coopération aux travaux et à la direction du Comité des Inventions avec PAINLEVÉ et J. L. BRETON, du Comité des Combustibles Liquides, du Comité des Forces Hydrauliques, du Comité des Explosifs du Ministère de la Marine — Missions diverses pour la défense nationale — Présidence de l'Académie des Sciences en 1917 et création, l'année suivante, d'une nouvelle section, sous son énergique impulsion : celle des applications des Sciences à l'Industrie.

1918 à maintenant. — Campagne de 1919 pour le droit du Savant — Création du Laboratoire Ampère, et sa mise au service des expériences de la Radioactivité provoquée — Ttravaux nouveaux en Haute Fréquence; construction d'appareils ; participation aux travaux d'Ionométrie; de luminescence par gaz rare — Participation aux Congrès d'Héliothérapie, à la fondation de l'Institut d'Actinologie, au Congrès de Cosmobiologie, etc. etc...

Après cet exposé de l'homme de Sciences, que de choses il resterait encore à dire pour caractériser d'ARSONVAL! Il me faudrait parler de sa grande culture générale s'étendant aux Lettres aussi bien qu'aux

Sciences, de sa prestigieuse façon de parler et d'écrire, de la constante clarté de sa pensée toujours servie par une langue capable de mettre à la portée des esprits les plus simples les plus grands thèmes, de l'humour et parfois de la malice, fusant dans ses observations et réparties et des anecdotes savoureuses cueillies par lui au cours de sa longue vie, de son cœur enfin, de son cœur surtout, où jamais l'humour ne s'est fait méchanceté, de la solidité et de la fidélité de son amitié, de son aide toujours à la disposition des jeunes lui apportant des idées neuves et originales, sauf à les doucement remettre dans le droit chemin s'ils s'égarent, mais plein d'ardeur pour appuyer celles qu'il prévoit saines et fécondes...

Tout cela — qui fut d'ARSONVAL — je l'ai fortement souligné dans les deux ouvrages : le scientifique de 1937[1]; le populaire de 1914[2], que j'ai estimé d'une impérieuse obligation de consacrer à cette grande vie et magnifique carrière. Puissé-je n'avoir pas été trop au-dessous de ma tâche et avoir réussi à donner une « impression », tout au moins « approprochée », de cette figure pour laquelle le Professeur Jean-Louis FAURE — s'accordant avec la pensée de PAINLEVÉ — a su trouver la véritable image juste en écrivant « qu'on ne saurait la comparer qu'à l'un des génies universels de la Renaissance ».

Docteur L. CHAUVOIS.

La rouille se prélève, s'ensemence et se cultive comme un microbe. Elle est tuée par la chaleur et le vieillissement.

Ces expériences ont été contrôlées par le professeur M. Mascré de Paris, qui en a signé et commenté ainsi le compte rendu : « *Les expériences rapportées ci-dessus ont été faites devant moi et le rapport rédigé par M. Ronceray, expose très exactement les faits* ».

De ces faits, de ceux qu'établissent nos articles précédents (1) de la *Revue Générale des Sciences*, découle ce qui suit :

L'enrouillement, processus physico-chimique durable, entretenu par un complexe oxydo-réducteur ionique et colloïdal, assimile l'ambiance, croît en masse et énergie qu'il regrade partiellement, se désamorce et meurt par vieillesse ou chaleur à 100°. Il se fragmente en grains, énergétiquement amorcés, qui le reproduisent. Il se prélève, s'ensemence et se cultive comme un microbe.

En résumé, l'enrouillement est comparable à une montre qui non seulement se monterait seule mais se multiplierait par son fonctionnement même.

1. Docteur L. CHAUVOIS : *d'Arsonval, soixante-cinq ans à travers a Science* 1 grand volume in-8 raisin de 430 pages et 150 figures (Oliven. éditeur, 1937).

2. Docteur L. CHAUVOIS : *d'Arsonval, une vie, une époque*. 1 petit volume de 152 pages et 20 figures (Plon, éditeur, 1941).

Ce sont là caractéristiques vitales par excellence.

L'enrouillement en possède, en propre, une de plus : la génération spontanée.

Ces faits, sans exemple dans la chimie entière sont contrôlés (voir plus loin), ou photographiés (2), donc indéniables.

Ils éclairent la vie dans sa provenance qui apparaît terrestre; dans sa nature, sans nulle doute physicochimique; dans son origine, nettement métalloïdo-métallique ainsi que le suppose G. Bertrand (3) dans l'Encyclopédie française.

Ils révèlent entre brut et vivant, un règne intermédiaire minéralo-vivant.

Ils prouvent la génération spontanée, la dépouillent de son mystère, la situent à la naissance de la vie, la montrent actuelle et fréquente, mais aussi, plus que jamais, improbable à tous autres degrés de la phylogénèse, dans tous les temps.

Ils répondent au comment de la présence et au pourquoi du rôle, chez les vivants, de Fe, Zn, Mn, Mg, ces oligoéléments de G. Bertrand (4), ces propulseurs originels, ces animateurs constants de la vie.

Ils placent l'aube de la vie à l'époque des premières précipitations aqueuses sur les métaux natifs corrodables.

Rappel de faits antérieurement acquis par nous.

Les germes de la rouille sont génériques et génésiaques. Leur mélange dans la nature, s'opposerait à leur pleine connaissance, s'ils n'étaient isolables grâce à la stérilisation du fer, aussi nécessaire que celle des milieux bactériologiques.

Cette stérilisation du fer (5), nous l'avons montré, exige son polissage et l'élimination mécanique des souillures superficielles microscopiques, au moyen d'une technique, unique jusqu'ici, précise, requérant un peu d'habitude et beaucoup de soin.

Nécessité d'un contrôle par un biologiste.

L'importance et la singularité des faits en question, nous faisaient une obligation de les prouver rigoureusement par photographie ou contrôle. La première était rendue impossible par la multiplicité des gestes dans une technique méticuleuse, le deuxième était seul praticable.

Que devait être le témoin? Chimiste ou biologiste? Trois points importaient : technique, expérience, conclusions.

L'expérience consiste en phénomènes visuels : trouble ou limpidité des gouttes, corrosion ou intégrité du fer. La chimie y est aussi indifférente que celle des microbes pour leur culture. D'ailleurs, technique et conclusions sont purement biologiques.

Un chimiste était contre indiqué. Un biologiste s'imposait. Le professeur M. Mascré, de la Faculté de Pharmacie de Paris, accepta de l'être. Nous lui en exprimons notre gratitude.

Avant de relater les détails de ce contrôle, nous donnerons, en préface, une expérience pour laquelle

nous avons pris date par une communication à la Société de Chimie **(6)** et nous l'appuierons d'une photographie.

Expérience. — Nous avons déjà décrit (deux fois avec photographies) **(2)** l'extension circulaire, jusqu'au phénomène d'Evans, de la rouille en goutte et la corrosion correspondante, en concluant :

1° La rouille en goutte, s'étend circulairement par autoproduction;

2° Cette extension circulaire est la cause première du phénomène d'Evans.

En conséquence, l'irrégularité de l'extension, devait entraîner : 1° l'irrégularité correspondante de la corrosion; 2° l'absence de phénomène d'Evans, malgré la présence d'aération différentielle. Nous le prouvons :

Du fer, poli à l'émeri, nettoyé partiellement de ses poussières par simple passage de coton hydrophile imbibé d'alcool à 90°, puis essuyage, a reçu deux rangées de gouttes d'une solution de Cl Na à 0 gr. 50 %, additionnée, pour la première rangée seule, de 0,30 % de ferrocyanure de potassium (fig. 1).

Ce dernier sel qui, à dose ménagée, nous l'avons montré **(2)**, retarde simplement l'extension circulaire de l'oxyde ferreux par formation d'une membrane extensible de ferrocyanure de fer, la rend irrégulière en même temps que linéaire à dose plus forte, il peut même l'arrêter complètement, cette alternative étant d'ailleurs également conditionnée par l'activité électrique des poussières originelles. Pour un potentiel faible de celles-ci : pile locale faible et tôt polarisée, trop peu d'oxyde ferreux génésiaque pour amorcer la production. Pour un potentiel fort : pile locale forte, oxyde ferreux génésiaque

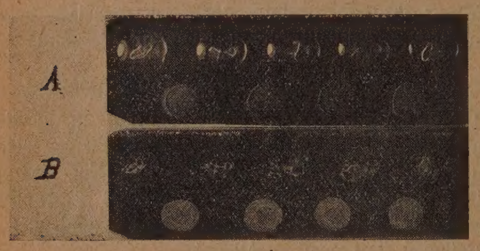


Fig. 1.

assez abondant pour amorcer la production d'oxyde générique qui s'accumule sous pression, crève la membrane inextensible, s'échappe en trait linéaire blanc bleuâtre aussitôt revêtu de ferrocyanure de fer. Ce trait s'allongera par le même mécanisme, en se ramifiant ou non, en s'enchevêtrant ou non, en rampant sur le métal ou en s'élevant dans le liquide.

La photographie de l'expérience après deux heures de durée est reproduite en A (fig. 1) : les filaments y sont nets, les ponctuations le sont moins mais se révéleront en B par leur corrosion. Dans la deuxième rangée, l'extension libre, donc régulière, de l'oxyde ferreux aboutit au phénomène d'Evans.

Essuyé à ce moment, le fer a présenté l'aspect reproduit en B par la photographie : 1° corrosions linéaires correspondant aux filaments *rampants*; 2° points corrodés correspondant aux ponctuations avortées. Dans la deuxième rangée, au contraire, la corrosion est circulaire.

C'est la pleine réalisation des faits prévus :

1° La corrosion du fer est strictement sous-jacente à la rouille irrégulière aussi bien qu'à la rouille circulaire qui, l'une et l'autre, progressent donc par autoproduction.

2° Pas de phénomène d'Evans dans le cas d'extension irrégulière de la rouille, malgré la réalisation de l'aération différentielle d'effet nul par conséquent. Ce phénomène, comme nous en avons déjà donné les preuves, a donc pour origine, sur fer poli, les poussières électriquement actives et pour cause première, l'extension *circulaire* de la rouille.

PROCÈS-VERBAL DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES PAR M. RONCERAY DEVANT LE PROFESSEUR M. MASCRÉ DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

le 20 mai 1938.

Expériences I, A et B, comparatives[1]. — Des gouttes d'eau naturelle potable ont été distribuées sur deux lames de fer poli, l'une A, souillée de ses poussières, l'autre B, nettoyée des siennes.

A. Dix minutes après, les gouttes étaient opalescentes, une demi-heure après elles étaient enrouillées et présentaient le phénomène d'Evans. Essuyées une heure après, elles laissèrent des corrosions circulaires.

B. Après 4 heures, durée des expériences, 95 % des gouttes étaient limpides et sans trace de corrosion.

Il en résulte les conclusions suivantes :

1° Le fer poli, souillé de ses poussières de polissage, est attaqué par l'eau naturelle potable;

2° Le fer poli, nettoyé de ses poussières de polissage, n'est pas attaqué par l'eau naturelle potable.

Expérience II. — Des gouttes d'eau naturelle potable, sur fer poli sans poussières, étaient restées limpides une heure après leur dépôt. Celles d'une rangée furent aspirées partiellement à l'aide d'une pipette effilée, puis reconstituées avec du liquide trouble, prélevé à la pipette dans des gouttes rouillées âgées de 35 à 40 minutes et préparées, à cette intention, avec la même eau naturelle potable sur du fer souillé de poussières.

Une heure après, 9 des gouttes traitées sur 12 offraient le phénomène d'Evans, les 3 autres, simplement troublées par la rouille d'apport ne le présentaient pas. Les gouttes de la rangée témoin étaient limpides.

Après essuyage, les neuf gouttes traitées avec suc-

1. Cette première expérience est la répétition de l'expérience photographiée, donnée dans notre article précédent de la *Revue Générale des Sciences* et où la photographie montre 100 % de gouttes limpides sur fer nettoyé. Voir plus loin la cause des 95 % actuels.

cès laissèrent des cercles corrodés, les autres, aussi bien les trois traitées sans succès que celles de la rangée témoin, n'en laissèrent pas. Donc :

1° La rouille d'apport a produit : rouille nouvelle, phénomène d'Evans, corrosion ;

2° Les trois gouttes traitées sans résultat révèlent qu'il est au succès, des conditions que précisent les expériences suivantes.

Expérience III, première variante de la précédente. Le liquide des gouttes enrouillées, a été rassemblé dans un tube et bouilli avant d'en ensemencer les gouttes qui dans la suite, restèrent sans rouille nouvelle, sans phénomène d'Evans, sans corrosion. Donc :

L'ébullition a privé la rouille de sa faculté de propagation.

Expérience IV, deuxième variante. Le liquide prélevé, fut rassemblé dans un verre de montre où on le laissa séjourner une heure avant d'en ensemencer les gouttes qui restèrent dans la suite, sans rouille nouvelle, sans phénomène d'Evans, sans corrosion. Donc :

Le vieillissement à l'air a privé la rouille de sa faculté de propagation.

La conclusion générale de ces expériences, faute d'expressions chimiques adéquates, ne peut s'énoncer qu'en langage biologique :

La rouille « s'ensemence » et se « cultive » sur fer poli sans poussières, comme un microbe sur milieu stérile. Elle est « tuée » par la chaleur et par le vieillissement.

« Les expériences rapportées ci-dessus ont été « faites devant moi et le rapport rédigé par « M. Ronceray expose très exactement les faits « observés. »

« Paris le 26 mars 1938 »,

signé: M. Mascré.

Ce commentaire du professeur Mascré nous dispense d'insister sur la rigueur de la conclusion.

A ces expériences se rattachent un certain nombre de remarques et faits importants.

Obstacle imprévu à la stérilisation du fer à la rouille pendant le contrôle.

Les 95 % de succès signalés dans le compte rendu (exp. I) sont démonstratifs. Mais, avant et après le contrôle, cette proportion était et fut de 100 % **(2)**. Cette discordance devait être expliquée.

Notre technique de stérilisation du fer à la rouille comportait alors un balayage final des poussières sous courant d'eau naturelle potable qui, dans la circonstance, fut celle de Paris. Or, des traces de chlore employées à sa purification en font un électrolyte de choix où, nous l'avons reconnu dans la suite, les poussières, quand leur expulsion n'était pas instantanée, avaient le temps de donner un peu de rouille qui, très adhérente, restait comme germe d'enrouillement subséquent. C'était l'origine des 5 % d'insuccès.

Depuis, nous avons remplacé, dans l'élimination des poussières, l'eau naturelle potable par l'eau distillée.

Dans les cultures de rouille, la stérilité de l'électrolyte est aussi nécessaire que celle du fer.

Une déconvenue prolongée, pendant nos recherches, mérite d'être relatée pour les enseignements qu'elle comporte.

Nous allions affronter le contrôle avec 100 % de succès constants, quand, inopinément, se présentèrent des séries de 100 % d'insuccès qui alternèrent, dans la suite, avec des séries parfaites. Trois choses étaient remarquables : 1° le caractère de totalité dans le positif et le négatif ; 2° l'incohérence apparente dans la succession des séries contraires ; 3° l'absence apparente de cause, les conditions de l'expérience restant, semblait-il, rigoureusement les mêmes.

Puissante, capricieuse, subtile, cette cause resta insaisissable jusqu'à la remarque d'un détail longtemps inaperçu.

L'eau des gouttes, prise d'ordinaire dans un verre muni d'un couvercle, l'était parfois au robinet même. Ce détail, après nous avoir longtemps échappé, nous frappa et nous suggéra aussitôt les essais suivants :

1° Du fer stérilisé à la rouille, reçut, sur sa moitié A, des gouttes de l'eau sortant du robinet à l'instant même et, sur sa moitié B, des gouttes de la même eau conservée à l'air. Résultats :

A, 100 % de gouttes enrouillées ;

B, 100 % de gouttes limpides.

La cause perturbatrice était donc véhiculée par l'eau d'où elle disparaissait par vieillissement à l'air.

2° Du fer stérilisé à la rouille, reçut, sur sa moitié A, des gouttes de l'eau venant de sortir du robinet et, sur sa moitié B, des gouttes de la même eau bouillie. Résultats :

A, 100 % de gouttes enrouillées ;

B, 100 % de gouttes limpides.

Détruite par le vieillissement à l'air, la cause perturbatrice l'était aussi par la chaleur à 100°. Donc elle était le fait d'un germe labile de rouille dont la nature fut précisée par les constatations suivantes : fraîche, l'eau bleuissait la teinture de résine de gaïac, bouillie ou conservée à l'air elle cessait de le faire.

En conclusion : Des germes de rouille contaminaient notre eau.

En conséquence : Pour les cultures de rouille, la stérilité du fer doit se doubler de celle du milieu aqueux.

Les germes de rouille de l'eau polluée étaient d'oxyde ferreux.

A la sortie du robinet, notre eau présente les caractères suivants : limpidité à première vue, en réalité, opalescence très faible sans aucune trace de jaune. Donc :

1° Innombrables, les germes sont, dans leur totalité, pratiquement impondérables.

2° Ils sont d'oxyde ferreux, sans trace d'oxyde ferrique.

En canalisation fermée, l'eau naturelle potable, mouillant du fer rouillé, est contaminée par lui.

L'inspection de la canalisation révéla, grâce au verre du tube indicateur de niveau, l'enrouillement du réservoir de fer étamé où l'eau était sous pression. C'était évidemment l'origine des germes. En conséquence :

1° En canalisation fermée le fer rouillé contamine l'eau naturelle potable qui le mouille.

2° Comme les microbes, les germes génériques de rouille sont susceptibles de dissémination lointaine, au moins à l'abri de l'air.

3° L'eau ainsi contaminée, se stérilise naturellement par exposition à l'air.

Mécanisme de la perturbation causée par les germes de l'eau polluée.

Dans nos expériences négatives, l'ensemencement *artificiel* se doublait d'un ensemencement *naturel* ignoré. Il en résultait deux phénomènes, identiques, concomitants et superposés, qui se brouillaient comme deux photographies, d'un même paysage sur une même plaque.

Elucidée, la cause d'erreur devenait une confirmation frappante des faits qu'elle rendait incompréhensibles en restant cachée.

Qualité, caractères et préparation d'une bonne culture mère de rouille.

Sa qualité primordiale est la vigueur qui se traduit par les caractères suivants : petit nombre des ponctuations originelles, naissance précoce et blancheur des nébuleuses, réalisation rapide du phénomène d'Evans.

Persistance et jaunissement des ponctuations primitives, paresse des nébuleuses jaunissantes, réalisation tardive du phénomène d'Evans doivent faire rejeter la culture.

Stade de la culture mère, optimum pour le prélèvement des germes de rouille.

Les stades de nébuleuse et de vieillesse sont peu propres aux prélèvements fructueux. Un troisième, intermédiaire, l'est au contraire particulièrement. Il commence quand la culture a 35 à 40 minutes de durée et s'annonce par la formation d'un liserai périphérique fin et ocreux, c'est le stade optimum pour le prélèvement des germes de rouille.

Il peut paraître singulier que la nébuleuse, stade de reproduction intense ne permette pas de prélèvement fructueux. C'est que, dans l'ensemencement en goutte, intervient non seulement la qualité des germes mais aussi leur nombre.

Ces germes d'apport atteignent le métal après avoir traversé ce qui reste de liquide stérile dans la goutte ensemencée, lentement d'ailleurs à cause de leur faible poids et, par suite, en s'oxydant plus ou moins, de sorte qu'arrivés au fer ils sont énergétiquement diminués.

Leur contact, toujours moins bon que s'ils étaient nés sur place, est plus ou moins précaire. Quelques-uns seuls agissent suivant un pourcentage variable ce qui fait du succès une probabilité en relation directe avec la quantité de germes d'apport et d'autant plus réduite que celle-ci est moindre.

La nébuleuse, faite de germes actifs mais en nombre réduit, ne présentera, pour le prélèvement et l'ensemencement, que des chances faibles de succès. C'est ce que vérifie l'expérience.

L'oxyde ferrique est inactif dans l'ensemencement.

La phase optimum pour le prélèvement des germes de rouille, dans la culture mère en goutte, s'annonce par la formation d'une ligne périphérique ocreuse, teinte qui décèle la présence d'oxyde ferrique.

La question se posait, du rôle de cette substance dans l'ensemencement. Voici la réponse :

Notre eau naturelle potable, au robinet, constitue, nous l'avons vu, une culture naturelle de rouille sans oxyde ferrique. Or, nous l'avons vu également, son activité maximum alors, disparaît rapidement, corrélativement à l'oxydation des germes et à l'accumulation d'oxyde ferrique, preuve de l'inactivité de ce dernier.

Technique modifiée de l'ensemencement de la rouille.

Le meilleur pourcentage de succès dans l'ensemencement de la rouille est de 75 % depuis la culture mère artificielle et de 100 % depuis la culture mère naturelle (voir plus haut). Il est possible d'atteindre les 100 % dans le premier cas par une modification de la technique fondée sur des faits mis plus haut en lumière et qui peuvent se résumer ainsi : l'ensemencement est conditionné par le nombre des germes d'apport et la rapidité de leur contact avec le fer.

Cet ensemencement sera donc amélioré 1° par suppression de tout obstacle au contact, donc de toute trace d'eau stérile sur le fer qui recevra directement les germes, 2° par accumulation de germes dans le plus petit espace possible. D'où la technique suivante :

Culture mère et prélèvement restant les mêmes, la pipette, chargée, obturée par l'index et en forte obliquité est approchée, par son extrémité, du fer stérile et sec; elle est alors redressée progressivement, une saillie liquide en résulte qui laisse sur le métal, en le touchant, une trace boueuse infime. La pipette, toujours obturée, est retirée, l'ensemencement est fait.

Cinq minutes après, la trace reçoit une goutte d'eau naturelle potable *stérile* dont la limpidité laisse

voir une nébuleuse blanche se former autour du point maculé et s'étendre, pour donner la suite des phénomènes ordinaires.

A noter qu'ici, l'extrémité de la pipette doit présenter une surface de section appréciable pour permettre la formation de la saillie liquide.

Cette technique modifiée de l'ensemencement donne 100 % de succès.

Conséquences.

Germes génériques de rouille. — Micelles d'oxyde ferreux, véritables microbes minéraux, tués par oxydation à l'air et par la chaleur à 100°.

Contamination par germes génériques. — Fer et eau peuvent la subir au contact d'une source de ces germes. Ainsi disséminés, ceux-ci ne se conserveront vivants qu'à température normale, en présence d'humidité et à l'abri de l'oxygène, c'est-à-dire par exemple, dans une canalisation d'eau fermée et dans les pertuis microscopiques du fer.

Stérilisation à la rouille. — La rouille, matière vivante est tuée par la chaleur à 100°. La stérilisation pourrait donc être bactériologique sans la présence de germes génésiaques qui résistent à cet agent physique. Dès lors elle doit se faire par expulsion mécanique.

Germes génésiaques. — La rouille naît de tout courant électrique où le fer est cathodique. Dans le cas du fer poli, avec solution de sel alcalin, les poussières de polissage sont les seuls germes génésiaques; sans elles, le métal reste intact. Ce sont elles qui empêchent la stérilisation par la chaleur et qu'il faut expulser mécaniquement.

Culture pure de rouille. — Elle s'obtient, en l'absence de tout germe génésiaque, par germes génériques exclusivement. La technique de sa préparation est strictement bactériologique : stérilisation préalable du milieu nutritif (fer + électrolyte), choix d'une culture mère, prélèvement, ensemencement.

Rouille. — Individualité formelle, déterminant avec l'ambiance, un système chimique doué d'énergie potentielle qu'actualise un catalyseur colloïdal endogène. Vivante, elle est susceptible d'une mort qui n'est pas la disparition de la potentialité; subsistante au contraire, mais celle du catalyseur. Cette mort est une floculation.

Enrouillement. — Processus chimique dont les caractéristiques fondamentales sont celles de la vie en général : oxydation lente, regradation partielle de l'énergie, nature colloïdale, assimilation de l'ambiance, croissance, reproduction et multiplication par germes génériques, pérennité, mort par vieillesse ou chaleur à 100°.

Génération spontanée. — La rouille, être vivant élémentaire, l'enrouillement, vie obscure et primitive, naissent par filiation, mais aussi par hétérogénie. Cette génération spontanée, actuelle et fréquente rejette dans un impossible, plus que jamais définitif, celle de la vie supérieure, actuelle ou passée, naturelle ou artificielle.

Règne minéralo-vivant. — Ensemble des individualités comparables à la rouille et nées, comme nous le montrerons, des métaux communs oxydables à température ordinaire dans l'air humide ou l'eau aérée. Règne intermédiaire entre le brut et le vivant, son domaine est celui de la corrosion des métaux.

Rôle de certains oligo-éléments de G. Bertrand (4). — Fe, Zn, Mn, Mg, agents de la vie originelle, en restent les propulseurs indispensables au cours de son évolution phylogénétique.

Nature terrestre de la vie. — Elle est prouvée par la génération spontanée, actuelle et fréquente, de la rouille.

Epoque d'apparition de la vie terrestre. — C'est celle des premières précipitations aqueuses sur les métaux natifs, corrodables en atmosphère oxygénée.

Origine métalloïdo-métallique de la vie. — Cette idée, émise par G. Bertrand (3) dans l'Encyclopédie française, a été nôtre dès l'origine de nos travaux qu'elle a dirigés vers cette chimie si spéciale de la corrosion des métaux où nous pensions que les origines de la vie se cachaient sous ces réactions silencieuses, lentes, durables, s'entretenant elles-mêmes, par un mécanisme propre.

Les faits exposés par nous, font dès maintenant de ce concept une réalité indéniable, que d'autres faits, non moins curieux, viendront prochainement illustrer.

Paul Ronceray.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Ronceray : *Revue gén. Sc.*, L, n° 8, 199 et 2e article.
2. P. Ronceray : Journées de lutte contre la corrosion, comptes rendus, Ch. et Ind., vol. 41, n° 4 bis, 179 ; *Rev. Gén., Sc.*, 2e article.
3. G. Bertrand : *in Encyclopédie française*, 4, 10, 4.
4. G. Bertrand : *in Encyclopédie française*, 4, 10. 1.
5. P. Ronceray : *Rev. Gén. Sc.*, 2e article.
6. P. Ronceray : Communication *Soc. Ch. Fr.*, Procès verbal des séances, 1937, n° 5, p. 3.

LA FLUORESCENCE DES SOLUTIONS

Considérations générales sur la fluorescence et la phosporescence.

On désigne par le terme général de *photoluminescence* l'émission de lumière que peuvent produire certains milieux solides, liquides ou gazeux, lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un rayonnement excitateur. On dit habituellement qu'il y a *phosphorescence* lorsque la luminescence persiste un temps appréciable après qu'a cessé l'excitation et *fluorescence* dans le cas contraire. En fait, il ne paraît pas possible d'établir une ligne de démarcation nette entre les deux groupes de phénomènes en se basant uniquement sur la durée de l'émission photoluminescente. Sans doute, pour la plupart des fluorescences, les durées d'émission sont-elles extrêmement brèves, de l'ordre du cent-millionième de seconde, alors que pour certaines substances phosphorescentes, comme le sulfure de zinc ou les sulfures alcalino-terreux, on peut observer une émission plusieurs jours après l'excitation; mais l'anthracène cristallisé et le platinocyanure de baryum ont des émissions fluorescentes qui durent un temps appréciable de l'ordre du cent-millième de seconde [1] et pour les sels d'uranyle, qui sont fluorescents aussi bien à l'état dissous qu'à l'état solide, cette persistance atteint le dix-millième et même le millième de seconde. Ainsi, au point de vue de la durée de l'émission lumineuse, la distinction entre la phosphorescence et la fluorescence paraît plutôt être de degré que de nature.

Cependant Jean Perrin [2] a signalé une différence qui paraît essentielle entre les deux phénomènes en se basant sur la variation qu'éprouve la durée d'émission lumineuse sous l'influence de la température : dans le cas des phosphorescences typiques, cette durée augmente par le refroidissement et croît indéfiniment aux très basses températures, l'énergie rayonnante absorbée demeurant alors emmagasinée dans le milieu pendant un temps illimité et pouvant être brusquement libérée par un échauffement rapide (thermoluminescence) [1]. Au contraire la durée d'émission des fluorescences usuelles ne semble pas modifiée par un abaissement de la température et reste inappréciable directement même aux très basses températures.

1. R. W. Wood *Proc. Roy. Soc.* 1921, 99, p. 362), en disposant radialement un fil de substance fluorescente sur un disque en rotation rapide, éclairé toujours exactement dans la même position par des étincelles électriques synchrones, a observé une persistance d'émission d'environ $\frac{1}{160\,000^e}$ de seconde pour l'anthracène, de $\frac{1}{400\,000^e}$ de seconde pour le platinocyanure de baryum.

2. Jean Perrin, Lumière et réactions chimiques, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*. Gauthier-Villars, Paris 1926, p. 385.

Théorie générale de la fluorescence.

1. *Intervention de molécules activées.*

Jean Perrin [2] a pu interpréter l'ensemble des propriétés de la fluorescence par une théorie extrêmement simple et élégante d'après laquelle, sous l'influence d'un rayonnement excitateur, chaque molécule A d'une substance fluorescente subirait de temps à autre une transformation passagère, l'absorption d'un quantum du rayonnement excitateur la faisant passer brusquement, et d'une manière discontinue, dans un nouvel état défini *a*, dit état *activé* ou *excité*, d'où elle reviendrait spontanément, après un temps très court mais non négligeable, dans l'état normal, en libérant l'énergie emmagasinée soit sous forme d'un quantum de lumière, ce qui correspond à une émission de fluorescence, soit sous forme d'énergie cinétique communiquée à des molécules voisines, ce qui entraîne finalement une transformation en chaleur de l'énergie emmagasinée par la molécule activée. Entre l'absorption de lumière par les molécules de la substance fluorescente et l'émission de lumière par les molécules activées s'écoule ainsi un temps très petit mais non pas nul dont la valeur moyenne pour l'ensemble des molécules de la substance fluorescente représente la durée de vie moyenne des molécules activées.

2. *Cas des résonances optiques.*

L'énergie absorbée par la molécule pour passer de l'état ordinaire A à l'état activé *a* représente le quantum $h\nu$ relatif au photon lumineux absorbé. Si le retour de l'état excité à l'état normal s'effectue par un processus unique après lequel toute l'énergie d'activation se retrouve sous forme d'énergie lumineuse, le photon émis pendant la désactivation devra correspondre au même quantum que le photon absorbé et la lumière de fluorescence aura la même fréquence ν que la lumière excitatrice. C'est ce qui se produit dans le cas des résonances optiques observées sur les vapeurs

1. L'augmentation indéfinie de la durée des phosphorescences quand l'énergie thermique disponible dans le milieu tend vers zéro indique que l'énergie rayonnante absorbée n'est pas réémise spontanément, le système constituant un état métastable dont l'émission lumineuse doit être déclenchée par un processus empruntant de l'énergie au milieu.

2. J. Perrin *C. R.* t. 177, 1923, p. 612.

mono-atomiques (vapeurs métalliques) qui réémettent un rayonnement monochromatique identique au rayonnement excitateur : ce rayonnement est d'ailleurs parfaitement déterminé, les radiations de toute autre fréquence étant sans effet appréciable.

3. *Cas des solutions fluorescentes.*

Dans le cas des solutions fluorescentes, la composition spectrale de la lumière émise, caractéristique de la substance fluorescente, est différente de celle de la lumière excitatrice absorbée, la fréquence moyenne des radiations émises étant toujours inférieure à celle des radiations capables d'exciter la fluorescence (loi de Stokes). Le schéma par lequel s'explique le phénomène de la résonance optique doit alors être légèrement modifié; il faut admettre qu'au cours de la désactivation la molécule excitée a ne reprend son état initial A qu'à la suite d'un processus complexe au cours duquel une partie ε de l'énergie d'activation est transmise au milieu sous forme de chaleur, l'autre partie se retrouvant sous forme d'un photon lumineux emportant un quantum d'énergie $h\nu'$. Ecrivant que l'énergie $h\nu$ absorbée au cours de l'excitation d'une molécule se retrouve dans l'énergie calorifique ε transmise au milieu et dans l'énergie $h\nu'$ réémise sous forme de photon, on a la relation

$$h\nu \rightarrow \varepsilon + h\nu'$$

On comprend ainsi que la lumière émise doive, conformément à la loi de Stokes, correspondre à une fréquence ν' inférieure à la fréquence ν de la lumière excitatrice. Sans doute, les transformations réelles, minutieusement analysées par Francis PERRIN [1] peuvent être plus complexes, mais l'interprétation simplifiée qui précède suffit à rendre compte du mécanisme général de la fluorescence.

Une molécule activée par l'absorption d'un photon $h\nu$ peut donc se désactiver en émettant soit un photon de même fréquence, soit un photon de fréquence moindre. Mais elle peut aussi, dans certains cas, se désactiver sans émettre aucune lumière, toute l'énergie disponible étant transférée sous forme d'énergie cinétique soit à d'autres molécules de la substance fluorescente, soit à des molécules d'autres substances présentes dans la solution. Francis PERRIN a proposé d'appeler *rendement de fluorescence* le rapport ρ du nombre des photons émis au nombre des photons absorbés, égal au rapport entre le nombre des molécules qui se désactivent avec émission de lumière et le nombre total des molécules activées. Dans le cas de l'uranine, ce rendement, dans les conditions les plus favorables, peut être voisin de l'unité; mais les substances fluorescentes ont en général des rendements très inférieurs, qui souvent ne dépassent pas quelques centièmes, même pour des substances nettement fluorescentes comme l'érythrosine en solution aqueuse.

1. F. PERRIN, *Annales de Physique*. X[e] série, t. XII, 1929, p. 189. Voir également : *Fluorescence. Durée élémentaire d'émission lumineuse.* Conférences d'Actualités Scientifiques et Industrielles, Hermann, Paris, 1931.

4. *Désactivation des molécules excitées sans émission lumineuse.*

Diverses causes peuvent affaiblir le rendement lumineux. Ce rendement diminue toujours lorsque la concentration de la substance fluorescente augmente ; il est également abaissé par l'introduction, dans la solution, de substances colorées ayant une couleur voisine de celle de la lumière de fluorescence et de certaines substances incolores appartenant à quelques types chimiques particuliers. L'interprétation de ces divers modes de désactivation a été fournie par Jean et Francis PERRIN.

a) *Désactivation par les molécules non excitées de la substance fluorescente.* — L'éclat de la fluorescence observée sur une solution d'épaisseur pratiquement infinie décroît continuellement lorsque la concentration croît et finit par s'annuler. L'analyse de cette expérience montre que la probabilité d'une désactivation par émission de lumière des molécules fluorescentes activées va en décroissant de plus en plus à mesure que la concentration grandit. Autrement dit, une molécule activée a qui, dans une solution suffisamment diluée pour qu'elle soit très éloignée de toute molécule ordinaire A, se fut désactivée avec émission de lumière, aura d'autant plus de chance de se désactiver suivant un processus non lumineux qu'elle se trouvera plus rapprochée d'une molécule ordinaire A. Il semble naturel de penser que l'énergie d'activation de la molécule excitée a est transmise par celle-ci sous forme d'énergie cinétique à une molécule ordinaire A amenée par le jeu des mouvements moléculaires au contact de la molécule excitée ou tout au moins à une distance suffisamment petite pour qu'une influence puisse s'exercer entre les deux molécules. Ce mode de transformation d'une énergie activée en énergie cinétique est souvent désigné, depuis les travaux de KLEIN et ROOSLAND, sous le nom de *choc de seconde espèce*. Pour que la désactivation puisse se faire sans émission de lumière, il faut que la molécule activée a et la molécule ordinaire A, voisines l'une de l'autre, aient la possibilité d'acquérir une énergie cinétique suffisante et de s'écarter violemment, une augmentation de la viscosité du milieu; qui ralentit le mouvement des molécules, atté-

nue l'influence de ce mode de désactivation. Ainsi une solution d'esculine dans la glycérine, assez concentrée pour être obscure à la température ordinaire, devient brillamment fluorescente dans l'air liquide où la solution se vitrifie. De même, le phénanthrène liquide, observé à sa température de fusion (99°) en présence de cristaux solides, n'est pratiquement pas fluorescent, tandis que les cristaux émettent une lumière de fluorescence très nette; l'intensité de fluorescence des cristaux de phénanthrène devient beaucoup plus considérable encore si on les refroidit à la température de l'air liquide, ce qui a pour effet d'augmenter notablement la rigidité de la matière.

Jean et Francis PERRIN ont proposé une image explicative très simple du phénomène : si un circuit (*c*), où de l'électricité oscille sans rayonnement notable, se trouve au voisinage d'un circuit synchrone (C), il s'établira par résonance un courant induit dans le circuit (C), et les deux circuits se repousseront en empruntant finalement l'énergie cinétique de leur mouvement à l'énergie électrique du circuit (*c*). Aussi, pour rappeler que cette transformation totale de l'énergie d'activation d'une molécule en énergie cinétique, peut être comparée à une induction électromagnétique intermoléculaire, Jean et Francis PERRIN ont proposé de lui donner le nom d'*induction moléculaire*.

Une telle induction s'effectue entre une molécule activée et une molécule ordinaire de même nature, les deux types de molécule étant susceptibles d'absorber un photon lumineux de même quantum, c'est-à-dire sensibles à la même fréquence.

b) *Désactivation par les molécules d'un inhibiteur coloré.* — Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que la molécule produisant la désactivation soit de même nature que la molécule activée; il suffit qu'elle réponde à la condition de résonance, c'est-à-dire qu'elle soit susceptible d'absorber une radiation de même fréquence. Une molécule a pourra être désactivée sans émission de lumière avec transformation de l'énergie d'activation en énergie cinétique, non seulement au voisinage d'une molécule identique A, mais aussi sous l'influence d'une molécule B de nature différente, susceptible d'absorber un quantum $h\nu'$ correspondant à l'énergie de désactivation de la molécule a; une induction moléculaire par résonance apparaît ainsi comme susceptible de se produire entre molécules d'espèces chimiques différentes mais possédant des bandes d'absorption voisines. C'est ce que Jean PERRIN a constaté sur de nombreux exemples. Ainsi le bleu de méthylène, dont la bande d'absorption coïncide avec la bande d'émission par fluorescence du bleu fluorescent, diminue nettement la fluorescence d'une solution de ce dernier corps, de même que l'addition de traces de permanganate de potassium atténue la fluorescence de la rhodamine B.

c) *Désactivation par les molécules d'un inhibiteur incolore.* — On peut également réduire la fluorescence d'une solution par addition de certaines substances incolores. En ajoutant de l'iodure de potassium à une solution alcaline d'uranine, on voit l'intensité de la fluorescence diminuer progressivemment et devenir pratiquement nulle pour une concentration suffisante du sel sans que la courbe d'absorption lumineuse de la solution soit modifiée sensiblement, ce qui permet de conclure que les molécules d'uranine n'ont pas éprouvé de transformation chimique. La fluorescence des substances les plus diverses prises en solution aqueuse est abaissée par l'addition d'iodures, de sulfures, de sulfocyanures, d'hydrosulfites, de phénols, d'amines nucléaires, etc., qui agissent sans modifier la nature chimique de la molécule fluorescente. Tous ces inhibiteurs de la fluorescence ont comme caractère commun d'être facilement oxydables, c'est-à-dire d'abandonner facilement un électron. « Lorsqu'une molécule activée a dans son voisinage une molécule d'un tel composé, écrivent Jean et Francis PERRIN, elle a sans doute une forte probabilité de se désactiver en arrachant l'électron peu lié et en le projetant avec une énergie cinétique égale à l'énergie d'activation diminuée de l'énergie d'ionisation électronique de la molécule désactivante. On comprend ainsi que toute molécule, atome ou ion, possédant un électron suffisamment peu lié, puisse, indépendamment de toute résonance, désactiver les molécules les plus diverses »[1]. Les composés qui affaiblissent la fluorescence des solutions jouent également le rôle de catalyseurs négatifs dans un grand nombre de réactions photochimiques et de réactions par chaînes; ils se comportent notamment comme des anti-oxygènes à l'égard des autoxydations.

Les considérations générales qui précèdent fournissent une interprétation d'ordre qualitatif des principales propriétés que l'on observe sur les solutions des corps fluorescents. Elles peuvent d'ailleurs se traduire dans une théorie mathématique susceptible de faire l'objet de vérifications numériques et nous allons maintenant envisager quelques aspects de cette théorie relatifs aux relations entre le rendement lumineux, la vie moyenne des molécules excitées et le pouvoir fluorescent.

1. Francis PERRIN *Loc. cit.*, p. 197.

Vie moyenne et rendement lumineux.

Supposons qu'au moment où cesse l'action du rayonnement lumineux excitateur sur la solution fluorescente, celle-ci renferme N_0 molécules excitées. En dehors de la désactivation spontanée avec émission de lumière, nous avons vu que de nombreuses autres causes de désactivation, par exemple de nature cinétique, étaient susceptibles d'intervenir. Quelles que soient ces causes, si l'on désigne par N et N + dN le nombre des molécules activées aux instants t et $t + dt$, on obtiendra pour l'expression de la durée de vie moyenne τ des molécules activées :

$$\tau = \frac{1}{N_0}\int_0^\infty t.(-d\,N) = -\frac{1}{N_0}\int_0^\infty t d\,N$$

Or, en intégrant par partie, on a :

$$\int_0^\infty t d\,N = \left[t\,N\right]_0^\infty - \int_0^\infty N\,dt$$

et comme le produit tN est nul à la fois pour $t = o$ et pour t infini puisqu'alors N est nul, on a :

(1) $$\tau = 1/N_0\int_0^\infty N\,dt$$

La désintégration avec émission de lumière étant un phénomène de hasard, indépendant des autres modes de désactivation, le nombre dn des molécules excitées qui se désactiveront avec émission de lumière entre les instants t et $t + dt$ sera proportionnel au nombre N des molécules excitées présentes à l'instant t, et en désignant par A une constante, on aura

$$dn = A\,N\,dt$$

Le nombre total des molécules se désactivant avec émission de lumière sera donc :

(2) $$n = A\int_0^\infty N\,dt$$

Si l'on définit le rendement lumineux ρ par le rapport entre le nombre total n des molécules qui se sont désactivées avec émission de lumière et le nombre total N_0 des molécules qui étaient excitées à l'instant initial, on aura :

(3) $$\rho = \frac{n}{N_0} = \frac{A}{N_0}\int_0^\infty N\,dt$$

comparant les équations (1) et (3) on voit que l'on a :

(4) $$\rho = A\,\tau$$

Si toutes les molécules se désactivaient avec émission de lumière, ce qu'on peut supposer réalisé dans le cas d'une solution fluorescente infiniment diluée en l'absence de tout inhibiteur incolore ou coloré, le rendement serait égal à l'unité et on aurait, en désignant par τ_0 la vie moyenne des molécules activées dans ces conditions

(5) $$1 = A\,\tau_0$$

La comparaison des relations (4) et (5) fournit l'expression suivante du rendement lumineux établie par Francis PERRIN[1]

(6) $$\rho = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Elle indique que toute cause modifiant les probabilités de désactivation cinétique, sans intervenir sur la probabilité de désactivation spontanée avec émission de lumière, modifiera dans le même rapport la vie moyenne des molécules en l'état activé et le rendement lumineux de la fluorescence.

La théorie précédente est générale et ne suppose pas en particulier que les causes de désactivation cinétique soient les mêmes pour toutes les molécules excitées, ni même qu'elles soient invariables pour une molécule donnée. Lorsque les causes de désactivation cinétique sont invariables, comme il est naturel de l'admettre pour une solution étendue dans un solvant homogène, on pourra écrire :

(7) $$dN = -(A + C)\,N\,dt$$

C désignant la constante de désactivation d'origine cinétique. Par intégration la relation (7) fournit :

(8) $$N = N_0\,e^{-(A+C)t}$$

En portant cette expression de N dans l'équation (1) on obtient pour durée de la vie moyenne τ en l'état excité

(9) $$\tau = \frac{1}{A + C}$$

Si toutes les causes de désactivation cinétique étaient supprimées et que seule subsiste la désintégration spontanée avec émission de lumière, on obtiendrait la valeur τ_0 de la vie moyenne en faisant C = O dans la relation précédente

(9 bis) $$\tau_0 = \frac{1}{A}$$

Le nombre dn des molécules se désactivant avec émission de lumière entre les instants t et $t + dt$ sera :

(10) $$dn = AN\,dt = AN_0\,e^{-(A+C)t}\,dt$$

d'où

$$n = \frac{AN_0}{A + C} = N_0\frac{\tau}{\tau_0}$$

Le rendement lumineux sera donc

$$\rho = \frac{n}{N_0} = \frac{\tau}{\tau_0};$$

on retrouve ainsi la relation (6)

L'intensité de la lumière de fluorescence étant proportionnelle au nombre $\frac{dn}{dt}$ des molécules excitées qui se désactivent avec émission de lumière

1. Francis PERRIN, *loc. cit.*, p. 197.

pendant l'unité de temps, on aura d'après la relation (10) :

$$i = \mathrm{KAN}_0 e^{-(\mathrm{A}+\mathrm{C})t}$$

qui est de la forme

$$i = i_0 e^{\frac{-t}{\tau}}$$

Autrement dit, l'intensité lumineuse émise par l'ensemble d'un très grand nombre de molécules excitées soustraites à toute cause d'excitation décroît exponentiellement en fonction du temps.

Définition et mesure du pouvoir fluorescent.

On peut envisager le rendement de la fluorescence d'un point de vue différent, faisant intervenir des grandeurs plus directement accessibles à la mesure que la vie moyenne des molécules excitées. C'est ainsi que Jean Perrin a été amené à introduire la notion de pouvoir fluorescent qui intervient dans l'étude photométrique du flux lumineux émis par une solution fluorescente soumise à l'action d'un rayonnement excitateur. Considérons un élément de volume dv de la solution fluorescente, assez petit pour que le flux excitateur y soit uniforme. L'intensité $d\mathrm{F}$ de la lumière de fluorescence émise par cet élément de volume étant, toutes autres choses égales, proportionnelle à l'intensité du flux excitateur I, le pouvoir fluorescent φ rapporté à l'unité de volume sera défini par :

(11) $$\varphi = \frac{d\mathrm{F}}{\mathrm{I}\,dv}$$

En représentant par dm la masse de la substance fluorescente contenue dans le volume dv de la solution, on peut également considérer le pouvoir fluorescent spécifique

(12) $$\Phi = \frac{d\mathrm{F}}{\mathrm{I}\,dm}$$

Φ caractérisant la fluorescence par unité de masse de la substance dissoute.

Des relations (11) et (12) on tire

$$d\mathrm{F} = \mathrm{I}\varphi\,dv = \mathrm{I}\Phi\,dm$$

c'est-à-dire

$$\varphi = \Phi\frac{dm}{dv} = c\Phi$$

c désignant la concentration de la substance dissoute.

Les pouvoirs fluorescents φ et Φ interviennent lorsqu'on veut obtenir l'expression du flux lumineux émis par une cuve d'un volume fini soumise à l'action d'un rayonnement excitateur. Considérons le cas particulièrement simple d'une cuve ABCD à section rectangulaire contenant une solution de concentration c et recevant par la face AB un flux excitateur monochromatique d'intensité I par unité de surface (fig. 1).

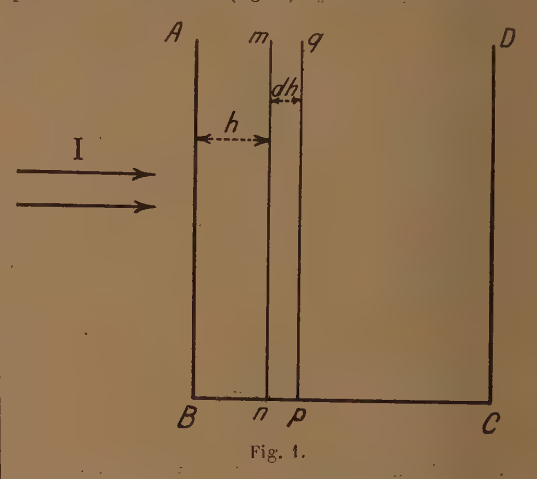


Fig. 1.

Une tranche $mnpq$ d'épaisseur dh, parallèle à la face AB reçoit un flux incident d'intensité :

$$i = \mathrm{I}e^{-ah}$$

a désignant le coefficient d'absorption de la solution pour la radiation excitatrice.

Le flux de fluorescence émis par la tranche $mnpq$ qui traverse la face d'entrée AB par unité de surface est

$$d\mathrm{F} = \mathrm{I}e^{-ah}\varphi\,dh e^{-bh} = e^{-(a+b)}\varphi\,dh$$

b désignant le coefficent d'absorption de la solution pour la radiation de fluorescence et φ le pouvoir fluorescent par unité de volume de la solution envisagée.

Le flux total de fluorescence provenant de l'ensemble de la cuve d'épaisseur H qu'on peut recevoir normalement à la face AB est :

(14) $$\mathrm{F} = \int_0^{\mathrm{H}} \mathrm{I}e^{-(a+b)h}\varphi\,dh = \frac{\mathrm{I}\varphi}{a+b}\left[1 - e^{-(a+b)\mathrm{H}}\right]$$

En introduisant le pouvoir fluorescent Φ rapporté à l'unité de masse, on a :

$$\varphi = c\Phi$$

Si la solution obéit à la loi de Beer aussi bien pour la radiation excitatrice que pour la radiation de fluorescence, et si les coefficients d'absorption du solvant pour ces deux radiations sont négligeables, on aura :

$$a = a_0 c \qquad b = b_0 c$$

a_0 et b_0 représentant les coefficients d'absorption rapportés à l'unité de concentration, d'où :

(15) $$\mathrm{F} = \frac{\mathrm{I}\Phi}{a_0+b_0}\left[1 - e^{-(a_0+b_0)\mathrm{H}c}\right]$$

Si la cuve est d'épaisseur suffisante pour que $e^{-(a_0+b_0)\mathrm{H}c}$ puisse être négligé vis-à-vis de l'unité, on a finalement

(16) $$\mathrm{F} = \frac{\mathrm{I}}{a_0+b_0}\Phi$$

d'où

(17) $$\Phi = \frac{F}{I}(a_0+b_0)$$

Ainsi, le pouvoir fluorescent Φ est proportionnel à l'éclat de la solution examinée dans la direction perpendiculaire à la face éclairée [1]. C'est sur ce principe que repose le fluoromètre imaginé par Francis PERRIN pour comparer les pouvoirs fluorescents de deux solutions d'une même substance prises dans des conditions différentes. Les solutions à comparer sont introduites dans deux cuves à faces parallèles A et B éclairées normalement à l'une de leurs faces par un faisceau de même intensité; un dispositif photométrique permet de mesurer le rapport des intensités de la lumière de fluorescence émise par les deux cuves dans une direction normale à la face éclairée, grâce au déplacement d'un coin absorbant sur le faisceau provenant d'une des cuves. A condition que les cuves aient une épaisseur H suffisante pour que le terme $e^{-(a_0+b_0)Hc}$ soit négligeable par rapport à l'unité, les flux renvoyés par les faces antérieures des cuves A et B peuvent être regardés comme proportionnels à leurs pouvoirs fluorescents. Afin d'éviter l'action perturbatrice de lumières parasites, le faisceau destiné à éclairer les cuves est tamisé par un écran absorbant ne laissant passer que les radiations excitatrices, tandis que les faisceaux à comparer traversent un écran ne laissant passer que les radiations de fluorescence.

Loi de l'optimum.

Si dans une cuve à faces parallèles éclairée normalement à l'une de ses faces on introduit une solution d'une substance fluorescente prise sous des concentrations croissantes, l'expérience montre que l'intensité de la lumière de fluorescence émise normalement à la face éclairée va d'abord en augmentant avec la concentration, passe par un maximum et décroît ensuite (loi de l'optimum). Une telle loi de variation, ainsi que l'a établi Jean PERRIN [1], indique que le pouvoir fluorescent Φ rapporté à l'unité de masse de la substance dissoute va en décroissant progressivement à mesure que la concentration croît. Pour représenter la variation du pouvoir fluorescent Φ en fonction de la concentration c, Francis PERRIN a proposé la relation exponentielle.

(18) $$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$$

Φ_0 représentant le pouvoir fluorescent limite relatif à une solution infiniment diluée dans laquelle une molécule fluorescente activée est suffisamment éloignée de toute autre molécule de la substance fluorescente pour n'éprouver aucune désactivation par induction moléculaire et k désignant le coefficient exponentiel d'affaiblissement du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration. Comme Φ et Φ_0 se rapportent tous deux à l'émission d'une même masse de substance fluorescente, mais que Φ_0 est relatif au cas où la solution étant infiniment diluée toutes les molécules se désactivent avec émission de lumière, tandis que Φ est relatif à une solution de concentration c pour laquelle interviennent des désactivations par induction de résonance, on voit que le quotient $\frac{\Phi}{\Phi_0}$ fournit une mesure du rendement de la fluorescence pour la solution envisagée :

$$\rho = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

En admettant la relation (18) pour exprimer la variation du pouvoir fluorescent Φ en fonction de la concentration, on peut retrouver aisément la loi de l'optimum. La relation (15) qui exprime l'intensité de la lumière de fluorescence émise par une solution fluorescente enfermée dans une cuve à faces parallèles suivant une direction normale à l'un des côtés de la cuve, le faisceau éclairant étant dirigé perpendiculairement à la même face, devient :

(19) $$F = \frac{I\Phi}{a_0-b_0} e^{-kc}\left[1 - e^{-(a_0+b_0)Hc}\right]$$

En désignant par A une constante, la relation précédente peut s'écrire :

(20) $$\log_e F = A - kc + \log_e\left[1 - e^{-(a_0+b_0)Hc}\right]$$

La dérivée de la fonction $y = \log_e F$ a pour expression :

$$y' = -k + \frac{(a_0+b_0)\,He^{-(a_0+b_0)Hc}}{1 - e^{-(a_0+b_0)Hc}}$$

qui s'annule en passant du positif au négatif pour une valeur σ de la concentration c telle que l'on ait :

$$e^{-(a_0+b_0)H\sigma} = \frac{k}{k + (a_0+b_0)H}$$

d'où

(21) $$\sigma = \frac{1}{(a_0+b_0)H}\log_e\left[\frac{1+(a_0+b_0)H}{k}\right]$$

1. En réalité les phénomènes relatifs à la fluorescence des solutions sont plus complexes que ne le suppose la théorie précédente, il y a non une radiation excitatrice et une radiation émise, mais de larges bandes d'excitation et d'émission. Comme la lumière de fluorescence est toujours très faible, on est obligé d'opérer non avec une radiation unique d'émission ou d'excitation mais avec ces larges bandes. On peut cependant admettre la théorie indiquée comme fournissant une approximation suffisante, à condition de prendre pour a_0 et b_0 des valeurs moyennes correspondant au spectre d'émission et d'excitation (Voir BOUCHARD. *loc. cit.*, p. 17).

1. Jean PERRIN *C. R.*, t. 177. 1923, p. 469.

Pour une cuve infiniment mince[1], la concentration σ relative au maximum de fluorescence a une valeur c_m égale à $\frac{1}{k}$; la concentration σ diminue progressivement à mesure que croît l'épaisseur H de la cuve et s'annule pour une cuve d'épaisseur infinie. Pour une telle cuve, le terme $e^{-(a_0 + b_0) Hc}$ peut être considéré comme nul pour toute valeur même très petite de la concentration c : l'intensité F de la lumière de fluorescence renvoyée par la cuve diminue constamment en fonction de c suivant une loi exponentielle, en sorte que log F décroît linéairement en fonction de c.

Vérification de la loi de Francis Perrin relative à la décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration.

La relation proposée par Francis PERRIN pour exprimer la variation du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration est en bon accord avec les mesures de WARVILOW[2], de Mlle S. VITTE[3] et de J. BOUCHARD[4]. Cependant, selon les deux premiers auteurs, le pouvoir fluorescent au-dessous d'une certaine concentration de la solution, varierait très peu en fonction de la concentration, en sorte que la loi de Francis PERRIN ne s'appliquerait que pour des solutions dont la concentration serait supérieure à une certaine limite; pour les solutions de concentration très faible, le pouvoir fluorescent irait d'abord en augmentant avec la concentration, passerait par un maximum et décroîtrait ensuite suivant une loi exponentielle, la courbe représentative étant très aplatie dans la région du maximum. En réalité, ainsi que nous l'avons fait remarquer antérieurement[5], les faits constatés par WARVILOW et Mlle VITTE ne paraissent pas en désaccord avec la loi de Francis PERRIN. En effet les divers fluoromètres, et notamment celui de Francis PERRIN, font connaître la valeur du flux de fluorescence F envoyé dans la direction d'éclairement par une cuve de profondeur H. Un tel flux est pris comme mesure du pouvoir fluorescent, ce qui en toute rigueur ne pourrait être vrai que pour des cuves d'épaisseur infinie, l'erreur commise étant d'autant plus importante que l'épaisseur de la cuve utilisée est plus faible et que l'on opère sur des solutions plus étendues.

Ce que l'on mesure effectivement dans tous ces fluoromètres, et que l'on prend comme évaluation du pouvoir fluorescent, c'est l'éclat F de la fluorescence de la cuve contenant la solution examinée. Or la relation (20) qui fournit l'expression de $\log_e F$ en admettant que la variation du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration obéit à la loi de Francis PERRIN, montre bien que $\log_e F$ (confondu à tort avec log Φ) commence d'abord par croître avec la concentration, passe par un maximum pour une certaine concentration σ, et décroît ensuite pour tendre vers la droite

$$\log_e F = \log_e A - kc.$$

Lorsque le maximum se produit pour de très faibles valeurs de σ, il est peu prononcé et la portion initiale de la courbe, dans la région des faibles concentrations, paraît se confondre avec une sorte de palier de longueur approximativement égale à 2σ.

La valeur de σ, et par suite la longueur du palier, diminuent à mesure que croît la profondeur H de la cuve, ce qui explique que le maximum soit beaucoup moins net dans les expériences faites avec le fluoromètre de Francis PERRIN que dans celles de WARVILOW exécutées avec des cuves très minces.

Méthode d'étude de l'action des inhibiteurs sur la fluorescence des solutions.

1° *Influence du coefficient* pH :

Lorsqu'on veut étudier d'une manière précise l'action d'un inhibiteur quelconque incolore ou coloré sur la fluorescence d'une solution, il faut tenir compte des variations du coefficient pH que l'introduction de l'inhibiteur peut provoquer dans la solution de la substance fluorescente. C'est là un aspect du problème qui ne paraît pas avoir toujours retenu suffisamment l'attention des chercheurs. Il n'est pas douteux cependant qu'il intervienne dans le cas de toutes les solutions fluorescentes. Nous nous bornerons ici à en mentionner l'importance en rappelant brièvement les résultats que nous ont donnés à cet égard les mesures faites sur des solutions d'uranine[1]. Notre élève J. BOUCHARD[2] ayant étudié comment varie le pouvoir fluorescent de l'uranine lorsqu'on modi-

1. Si H est petit, on peut développer le logarithme en série suivant les puissances croissantes de $\frac{(a_0 + b_0) H}{k}$ et limiter le développement à son premier terme, ce qui fournit :

$$\sigma = \frac{1}{(a_0 + b_0) H} \cdot \frac{(a_0 + b_0) H}{k} = \frac{1}{k}.$$

2. S. J. WARVILOW : *Zeit. f. Phys.* t. XXXI, p. 1925. 750.
3. Mlle S. VITTE : *J. de Chim. Phys.* t. XXVI, p. 1929. 276.
4. J. BOUCHARD : *Thèse* Paris, série A, n° 1583. 1935.
5. A. BOUTARIC et J. BOUCHARD : *J. de Phys.*, 7e série, t. IV, 1933. p 324.

1. A. BOUTARIC et M. ROY : *C. R.* 1939, t. CCIX, p. 162.
2. J. BOUCHARD : *Journal de Chimie Physique*, t. XXXIII, 1936, p. 64.

fie la concentration en ions H^+ par addition d'acide ou de base, nous avons repris des expériences analogues en utilisant divers mélanges tampons.

On constituait une solution étalon en ajoutant 5 cm³ d'une solution aqueuse d'uranine (2,5 gr. par litre) à 20 cm³ d'un mélange tampon de Sörensen (PO^4Na^2H et PO^4KH^2) de coefficient pH égal à 8. Les solutions à comparer étaient obtenues d'une manière analogue par mélange de 5 cm³ de la solution d'uranine à 2 g. 5 par litre et de 20 cm³ de mélanges tampons de divers pH.

Comme mélanges régulateurs nous avons utilisé ceux de Sörensen (PO^4Na^2H et PO^4KH^2), de Mac Ilvaine (PO^4Na^2H et acide tartrique), de Clark et Lubs (BO^3H^3, ClK et OHNa ou PO^4KH^2 et OHNA ou phtalate acide de potassium et OHNa). Au moyen du fluoromètre de Francis Perrin nous avons déterminé le pouvoir fluorescent $\frac{\Phi}{\Phi_1}$ de ces diverses solutions par rapport à celui de la solution étalon et constaté que les points représentant ces valeurs en fonction du coefficient pH se disposent sur une même courbe (C) quelle que soit la nature du mélange tampon utilisé, à condition toutefois de s'en tenir aux mélanges tampons ne comportant pas certains anions doués de propriétés inhibitrices à l'égard de la fluorescence.

Voici par exemple les valeurs des pouvoirs fluorescents relatifs à quelques valeurs de pH.

pH	4,6	5,28	5,90	6,46	6,97	7,38	7,73	8	8,6	10
$\frac{\psi}{\psi_1}$	0,269	0,371	0,416	0,645	0,776	0,891	0,912	1	1,02	1,02

Le pouvoir fluorescent $\frac{\Phi}{\Phi_1}$ augmente d'abord rapidement en fonction du pH puis croît de moins en moins vite et se stabilise à partir de pH = 8,6. Il est impossible d'étudier des solutions dont le coefficient pH est inférieur à 4,6 pour lesquelles la fluorescéine précipite (fig. 2).

2° *Etude précise des inhibiteurs de fluorescence.*

La courbe (C) qui représente les valeurs de $\frac{\Phi}{\Phi_1}$ en fonction du pH permet de reconnaître de manière précise si une substance exerce une influence inhibitrice sur la fluorescence de l'uranine. Ayant déterminé le pouvoir fluorescent $\frac{\psi}{\Phi_1}$ de la solution d'uranine additionnée du corps à étudier et le coefficient pH de la solution, le corps pourra être regardé comme doué de propriétés inhibitrices si le point M de coordonnées $\frac{\psi}{\Phi_1}$ et pH se place au-dessous de la courbe (C) : le rapport $\rho = \frac{\psi}{\Phi}$ entre les coordonnées du point M et du point P de même abscisse de la courbe (C) pourra servir de mesure à l'action inhibitrice. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les coefficients pH, les pouvoirs fluorescents $\frac{\psi}{\Phi_1}$ des solutions d'uranine renfermant de la résorcine sous diverses concentrations s (en g. pour 100 cm³) et les pouvoirs fluorescents $\frac{\Phi}{\Phi_1}$ relevés sur la courbe (C) pour les valeurs correspondants de pH

s	pH	$\frac{\Psi}{\Phi_1}$	$\frac{\Phi}{\Phi_1}$	ρ
0,08	7,35	0,740	0,885	0,837
0,2	7,30	0,537	0,880	0,610
0,4	7,15	0,338	0,850	0,397
0,8	6,94	0,169	0,790	0,213

Les quotients $\rho = \frac{\psi}{\Phi_1}$ étant inférieurs à l'unité, il en résulte que la résorcine est douée de propriétés inhibitrices à l'égard de la fluorescence de l'uranine, et les valeurs de ce quotient permettent de caractériser sans ambiguïté les propriétés inhibitrices de la résorcine.

Dans d'autres cas, la méthode d'étude vue nous préconisons montre que l'extinction de la fluorescence produite par certaines substances peut être rattachée uniquement aux modifications du coefficient pH qu'elles déterminent dans la solution d'uranine.

Il en est ainsi notamment avec beaucoup d'alcaloïdes pour lesquels nous avons constaté en des mesures encore inédites que le rapport ρ est très voisin de l'unité. Parmi les alcaloïdes dont le mode d'action peut s'interpréter ainsi, citons : l'azotate de pilocarpine, le sulfate d'atropine, le bromhydrate d'homatropine, le sulfate de quinine, le sulfate de strychnine, l'azotate d'aconitine, la caféine, la théobromine, le chlorhydrate de diacétylmorphine.

Sans doute ces corps éteignent-ils la fluorescence de l'uranine, mais cette action inhibitrice peut s'expliquer à peu près entièrement par l'accroissement de la concentration en ions H^+ que l'addition de ces sels d'alcaloïdes provoque dans la solution d'uranine, sans qu'il soit besoin de faire intervenir une propriété spécifique de la molécule même de l'alcaloïde : si de telles propriétés existent, elles sont masquées par l'action beaucoup plus énergique qu'exercent les ions H^+, d'autant plus que les sels d'alcaloïdes ayant toujours une solubilité assez faible, on ne peut les étudier que sous des concentrations peu importantes.

3° *Etude de l'action de la gomme arabique.*

La gomme arabique en solution concentrée diminue fortement la fluorescence d'une solution d'uranine. Comme elle a pour effet d'augmenter la viscosité et qu'un accroissement de viscosité se tra-

duit généralement par un accroissement de la fluorescence, il était intéressant de reprendre l'étude de l'action de la gomme arabique sur la fluorescence des solutions d'uranine en procédant simultanément à des mesures de la fluorescence, de la viscosité et du coefficient pH. Les mesures que nous avons faites montrent que les valeurs $\frac{\varphi}{\Phi_1}$ du pouvoir fluorescent de telles solutions, représentées en fonction du coefficient pH, se disposent sur la courbe étalon (C) ci-dessus mentionnée (fig. 2); il en résulte que la gomme arabique ne modifie le

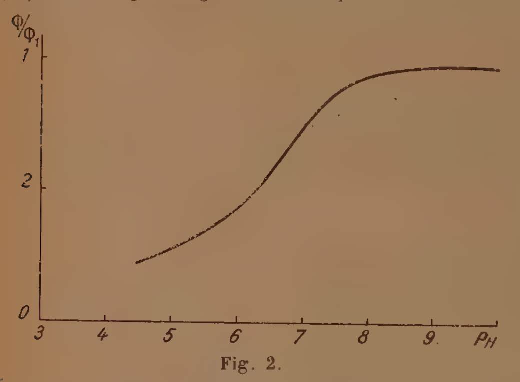


Fig. 2.

pouvoir fluorescent des solutions d'uranine que par l'accroissement de la concentration en ions H^+ qu'elle détermine dans la solution, en particulier elle n'exerce sur cette fluorescence aucune action qui puisse être rattachée soit à la viscosité, soit à une action propre de la gomme elle-même.

Extension de la loi de Francis Perrin à l'influence de la concentration de substances inhibitrices quelconques.

Nous avons donné de la loi énoncée par Francis Perrin une justification cinétique extrêmement simple susceptible d'être étendue à l'interprétation de l'influence exercée sur le pouvoir fluorescent par les substances inhibitrices incolores ou colorées prises sous des concentrations variables.

1° Le pouvoir fluorescent Φ rapporté à l'unité de masse doit, d'après la théorie générale de la fluorescence développée par Jean et Francis Perrin, être proportionnel au nombre x des molécules ou des ions activés qui, dans l'unité de temps, se désactivent avec émission de lumière. Pour une intensité déterminée du faisceau excitateur, ce nombre x est seulement fonction de la concentration c des molécules ou des ions de la substance fluorescente dans la solution envisagée. Si, par diminution du volume de la solution contenant l'unité de masse de la substance fluorescente, cette concentration augmente de dc, le nombre de chocs désactivants (chocs de deuxième espèce), augmentera d'une quantité proportionnelle au produit xdc et le nombre des molécules ou des ions activés qui sont susceptibles de se désactiver dans l'unité de temps avec émission de lumière éprouvera une variation :

$$dx = -kxdc \qquad (22)$$

le coefficient de proportionnalité k dépendant de la viscosité du milieu qui ralentit le mouvement des molécules, ainsi que de la constante diélectrique dont l'influence peut se faire sentir sur la valeur des forces de répulsion d'origine électrique susceptibles de s'exercer entre les ions de la substance fluorescente.

L'intégration de la relation (22) fournit :

$$x = x_0 e^{-kc}$$

x_0 désignant le nombre des molécules ou des ions excités qui, par unité de temps, se désactivent avec émission de lumière dans une solution infiniment diluée contenant l'unité de masse de la substance fluorescente.

Le pouvoir fluorescent rapporté à l'unité de masse étant proportionnel à x, on aura de même :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$$

2° Un mode de raisonnement analogue peut être appliqué à l'étude de la désactivation produite par les molécules d'un inhibiteur coloré ou incolore qui, pour être efficaces, doivent parvenir suffisamment près des molécules fluorescentes excitées. En désignant par s la concentration d'un tel inhibiteur, on aura de même :

$$dx = -hxds$$

ce qui fournit par intégration :

$$x = x_1 e^{-hs}$$

x_1 désignant le nombre des molécules fluorescentes susceptibles de se désactiver par unité de temps avec émission de lumière en l'absence de tout inhibiteur. Et comme l'on a :

$$x_1 = x_0 e^{-kc}$$

on obtient finalement

$$x = x_0 e^{-kc} e^{-hs}$$

L'expression du pouvoir fluorescent rapporté à l'unité de masse de la substance fluorescente est ainsi :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc + hs}$$

Les déterminations faites notamment par J. Bouchard montrent effectivement que le pouvoir fluorescent varie exponentiellement en fonction de la concentration s de l'inhibiteur utilisé.

Introduction des concentrations moléculaires.

Au lieu d'évaluer les concentrations, comme on le fait habituellement, en grammes par unité de

volume (par exemple en grammes par litre), il nous a paru plus intéressant d'introduire les concentrations moléculaires évaluées en molécules-grammes par litre. Désignant par C et S les concentrations moléculaires de la substance fluorescente et de l'inhibiteur en molécules-grammes par litre,

$$C = \frac{c}{M_0}, \quad S = \frac{s}{M}$$

et posant de même

$$K = k\,M_0 \text{ et } H = h\,M:$$

on aura pour l'expression du pouvoir fluorescent :

$$\Phi = \Phi_0\, e^{-(KC+HS)}$$

Voici les valeurs de H que nous avons obtenues pour quelques inhibiteurs.

INHIBITEURS	H	$\frac{1}{H}$
Nicotine	2,7	0,370
Iodure de potassium	7,5	0,131
Aniline	22	0,045
Paratoluidine	25	0,040
Paraphénylène diamine	27	0,037
Orsine	28	0,035
Codéine	41	0,021
Dionine	74	0,013
Uranine	80	0,012

On a fait figurer dans le tableau l'uranine avec la valeur du coefficient K qui exprime l'action désactivante des molécules mêmes d'uranine.

L'inverse du coefficient H fournit la valeur de la concentration de l'inhibiteur qui réduit le pouvoir fluorescent dans le rapport $\frac{1}{e}$, la concentration qui diminue le pouvoir fluorescent dans un rapport déterminé quelconque étant proportionnel à $\frac{1}{H}$ on voit qu'une molécule d'uranine produit la même action désactivante que $\frac{80}{2,7} = 29.6$ molécules de nicotine; $\frac{7,5}{80} = 10,6$ molécules d'iodure de potassium, etc.

A cet égard il nous paraît intéressant de faire la remarque suivante qui jusqu'ici, n'avait pas, croyons-nous, attirer l'attention. Lorsqu'on parle de pouvoir inhibiteur à l'égard de la fluorescence, il convient de signaler que l'action de la substance introduite ne se fait sentir que pour des concentrations relativement importantes par rapport à celles que possède dans la solution la matière fluorescente. Ainsi dans des expériences portant sur des solutions d'uranine à 0 g. 5 par litre, la concentration moléculaire $\frac{C_0}{M}$ du corps fluorescent est environ $1{,}32.10^{-3}$... Or les inhibiteurs les plus actifs ne déterminent une diminution appréciable du pouvoir fluorescent que sous des concentrations moléculaires doubles ou triples de la valeur précédente et les expériences portent souvent sur des valeurs de $\frac{s}{M}$ de l'ordre de 40 à 50.10^{-3}...; autrement dit les substances inhibitrices n'agissent généralement de manière appréciable que si le nombre de leurs molécules vaut plusieurs fois celui de la substance fluorescente; l'écart serait certainement beaucoup plus grand si on comparait le nombre des molécules de l'inhibiteur au nombre moyen des molécules activées présentes à chaque instant, les seules par lesquelles s'effectue l'émission de la lumière.

On ne peut donc légitimement comparer l'action des inhibiteurs de fluorescence à celle des catalyseurs qui agissent sous des doses extrêmement faibles. Ainsi les inhibiteurs incolores de fluorescence sont très souvent des catalyseurs négatifs d'oxydation (anti-oxygènes). Mais, tandis qu'ils agissent comme anti-oxygènes sous des doses comprises entre 1 et 5 pour 1.000, une molécule d'anti-oxygène suffisant à retarder ou à empêcher l'oxydation de quelques centaines ou quelques milliers de molécules oxydables, ils ne sont capables d'inhiber les fluorescences que sous des concentrations nettement supérieures à celle de la substance fluorescente.

Polarisation de la fluorescence des solutions.

On a cru pendant longtemps que la lumière émise par les solutions fluorescentes n'était pas polarisée. C'est seulement en 1920 que Weigert[1] constata qu'une solution fluorescente soumise à l'action d'un rayonnement dirigé (polarisé ou non) réémet une lumière partiellement polarisée. La polarisation est très faible dans le cas des substances fortement fluorescentes dissoutes dans un solvant peu visqueux (solution aqueuse d'uranine) ce qui explique qu'elle ait pu passer si longtemps inaperçue; mais elle devient très nette pour les solutions de substances peu fluorescentes comme l'érythrosine ou faites dans un solvant fortement visqueux (glycérine). Pour éviter la cause d'erreur qui pourrait provenir de la lumière diffusée, il faut bien entendu tamiser le rayonnement excitateur et le rayonnement de fluorescence par des filtres appropriés ne laissant passer respectivement que les radiations excitatrices et les radiations de fluorescence. Dans ces conditions, la polarisation de la lumière de fluorescence fournie par une solution d'uranine dans la glycérine est assez forte pour être constatée simplement par les variations d'intensité qui se produisent dans

1. F. Weigert : *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 23, 1920, p. 100.

la lumière de fluorescence observée à travers un nicol que l'on fait tourner sur lui-même.

F. PERRIN[1] a donné la théorie du phénomène. Il est naturel de penser, indique-t-il, qu'un oscillateur d'émission a une orientation déterminée dans la molécule fluorescente à laquelle il est associé, la probabilité d'excitation d'une molécule dépendant de son orientation par rapport au rayonnement incident. Il existerait donc une anisotropie dans un ensemble de molécules émettrices au moment de leur excitation, ce qui permet de comprendre que la lumière émise par la fluorescence puisse être polarisée; mais, les oscillateurs étant liés aux édifices moléculaires, ils les suivront dans les rotations résultant de l'agitation thermique, ce qui aura pour effet de modifier l'orientation des molécules et de réduire la polarisation, en sorte que la valeur de la polarisation sera liée à l'importance de ces rotations pendant la durée d'émission. Dans un milieu solide, l'agitation thermique consiste seulement en oscillations de faible amplitude autour des positions d'équilibre et les molécules ne tournent pas; l'anisotropie de distribution des oscillateurs excités subsistera donc entièrement pendant toute la durée de l'émission et la polarisation aura par suite, pour une substance fluorescente donnée, sa valeur la plus grande. Dans un solvant liquide, les molécules tournent sur elles-mêmes d'un mouvement désordonné (mouvement brownien de rotation) d'autant plus rapide que la viscosité est plus faible. Ces rotations désordonnées tendant à rétablir l'isotropie, on conçoit que la polarisation observée doive aller en diminuant avec la viscosité du solvant et tendre vers zéro en même temps que cette viscosité.

En désignant par p la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière de fluorescence émise à 90° d'un faisceau excitateur polarisé à vecteur électrique vertical, Francis PERRIN a établi la relation

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \tau \frac{RT}{V\eta}$$

où V désigne le volume moléculaire du corps fluorescent dissous, p_0 une polarisation fondamentale[2] caractéristique du corps fluorescent, et τ la vie moyenne dans l'état activé. La formule exprime qu'à une température donnée, pour des solvants de viscosités différentes, dans lesquels V, p_0 et τ ont les mêmes valeurs, l'inverse de la polarisation de fluorescence doit être une fonction linéaire de l'inverse de la viscosité. En portant en abscisses les valeurs de $x = \frac{RT}{V\eta}$ et en ordonnées celles de $y = \frac{1}{p}$ les points obtenus devront se placer sur une droite dont l'ordonnée à l'origine sera l'inverse de la polarisation fondamentale p_0 et qui coupera la droite $y = \frac{1}{3}$ en un point ayant une abscisse négative égale, en valeur absolue, à l'inverse de la vie moyenne τ. C'est ce qu'a constaté F. PERRIN qui a pu ainsi obtenir la durée de la vie moyenne τ de diverses molécules fluorescentes à l'état excité et la polarisation fondamentale p_0. Le tableau suivant emprunté à son travail résume les résultats qu'il a obtenus.

SUBSTANCES	SOLVANTS	$\tau \cdot 10^8$ (sec.)	p_0
Fluorescéine	Eau, glycérine	0,43	0,44
Erythrosine	»	0,008	0,45
Résorufine	»	0,31	0,44
Sulfate de quinine	»	4,0	0,41
Chlorophylle	Cyclohexanol	3	0,43
Anthracène	Huile de ricin	25	0,26

L'étude de la polarisation des solutions fluorescentes a fait l'objet au cours de ces dernières années de très nombreuses recherches. PRINGSHEIM et GAVIOLA[1] étudiant l'influence de la concentration sur le degré de polarisation, ont constaté qu'il croît fortement lorsque la concentration diminue : la polarisation qui part de 0 pour les fortes concentrations, tend vers une limite supérieure liée à la viscosité η du milieu. VOGELS a étudié la polarisation de fluorescence d'adsorbats de matières colorantes sur le gel de silice et en a tiré d'intéressantes indications sur l'anisotropie des oscillateurs engendrant la fluorescence[2].

A. Boutaric,

Professeur à la Faculté des Sciences
de Dijon.

1. F. PERRIN. *loc. cit.*, p. 213.

2. Cette polarisation fondamentale p_0 est elle-même donnée par : $p_0 = \frac{1 - \varepsilon^2 + \varepsilon^4}{7(1 - \varepsilon^2) + 2\varepsilon^4}$ où ε est l'excentricité des oscillateurs supposés elliptiques. Pour $\varepsilon = 0$ (cas d'un oscillateur circulaire) la formule fournit $p_0 = \frac{1}{7}$, tandis que pour un oscillateur rectiligne ($\varepsilon = 1$), elle donne $p = \frac{1}{2}$.

1. PRINGSHEIM et GAVIOLA : *Z. f. Phys.* 24, 1924, p. 24.

2. H. VOGELS : *Etude expérimentale de la fluorescence et de la phosphorescence de colorants adsorbés sur gels colloïdaux.* Gauthier-Villars, Paris 1935. On trouvera dans ce travail une importante bibliographie relative à la polarisation de la fluorescence des solutions. Les principaux résultats obtenus ont été consignés dans un Travail publié par Pringsheim et Vogels (*Journal de Chimie Physique* t. XXXIII, 1936, p. 345).

LA VITESSE DE LA LUMIÈRE ET LES FORMULES DE LORENTZ

Un phénomène bien connu des astronomes est ce qu'on appelle l'aberration de la lumière. Ils savent que pour pouvoir observer une étoile, il faut qu'ils donnent à la lunette une certaine déviation faisant un angle déterminé avec la direction réelle de l'étoile envisagée. Cet angle s'appelle angle d'aberration. Le phénomène fut découvert par Bradley qui en a donné aussi l'explication, en se basant sur le principe de la composition des vitesses [1].

Supposons un rayon émané d'une étoile e et venant tomber sur l'objectif d'une lunette astronomique en a. Nous admettons que l'instrument se meut de gauche à droite. Pendant que la lumière franchit, à l'intérieur, la distance qui sépare l'objectif de l'oculaire, ce dernier, qui participe au mouvement de l'appareil, — lui-même entraîné par la terre — s'est déplacé par rapport au rayon de lumière ; lorsque celui-ci vient au contact de l'oculaire, au lieu du point b, qui serait touché si l'instrument était immobile, c'est le point c qui le

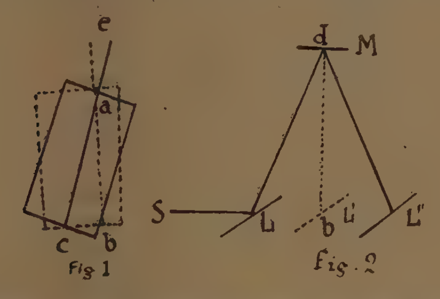


Fig 1 Fig. 2

recevra. L'œil, placé derrière l'oculaire, verrait donc en principe la lumière lui arriver dans une direction oblique. Au lieu de voir le rayon parcourir la lunette parallèlement à son axe, il le verrait par conséquent effectuer un trajet incliné d'un certain angle sur cet axe. Mais, en réalité, nous avons vu que l'observateur imprime à son appareil une rotation, de façon à mettre l'axe de ce dernier parallèle au trajet du rayon fictif (fig. 1).

Lorsque fut connu le résultat négatif de l'expérience de MICHELSON, qui voulait mettre en évidence le mouvement de la terre dans l'espace à l'aide d'expériences optiques, LORENTZ, en commentant cette expérience et, afin de mettre le résultat négatif en accord avec la théorie qui prévoyait un effet bien appréciable du mouvement terrestre sur la position des franges d'interférence, invoqua l'existence de ce phénomène d'aberration, dû à la composition des vitesses de la terre et de la lumière. MICHELSON admettait que pour le sens radial du rayon dans son appareil les deux vitesses se retranchaient où s'ajoutaient suivant que leurs directions étaient de même sens ou de sens opposés. Mais, quant au rayon transversal, il estimait que sa vitesse ne subissait aucun changement [2], tandis que LORENTZ, en faisant jouer la composition des vitesses pour le sens transversal également, voulait démontrer que la vitesse dans ce sens aussi était diminuée, mais un peu moins que pour le sens radial, c'est-à-dire seulement dans le rapport de $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ à 1 [3].

Or, l'étude attentive des conditions de l'expérience de MICHELSON nous a montré que ce raisonnement de LORENTZ sur le trajet du rayon transversal et sur lequel se trouvent basées ses fameuses formules de transformation, ne peut pas être exact.

Dès nos premières lectures d'ouvrages sur la relativité nous avions été frappé en voyant qu'on faisait effectuer à ce rayon transversal un trajet oblique, tel qu'il est représenté par la figure 2, car d'après LORENTZ le rayon lumineux « fait avec bd un angle égal à la constante de l'aberration se trouvant, avant la réflexion sur le miroir, d'un côté de bd et, après cette réflexion, de l'autre côté. C'est ainsi qu'il atteint de nouveau le point b qui s'avance avec la terre » [1]. Mais, ainsi que nous allons le démontrer plus loin, ce trajet ne peut être que celui de la figure 3.

La composition des vitesses ne peut pas intervenir dans cette partie du trajet de la lumière, le retour du rayon réfléchi au point exact de son départ b étant impossible. Si donc le chemin parcouru par le rayon transversal n'est pas celui que lui prête LORENTZ, les formules de trans-

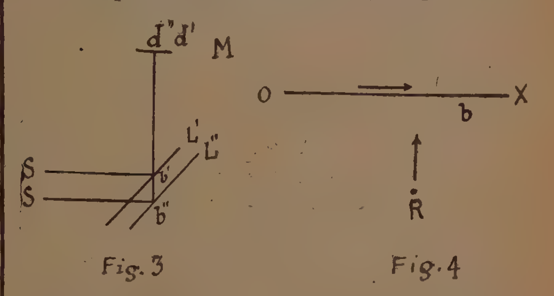


Fig. 3 Fig. 4

1. Pour la bibliographie, voir le Système absolu classique et les mouvements réels, étude historique et critique, par Augustin SESMAT. Hermann et Cie, éditeurs. Paris, 1936.

2. Albert MICHELSON : The relative motion of the earth and the luminiferous ether, *Amer. J. of Science*, 3e série, t. XXII, 1881, p. 120.

3. H. A. LORENTZ : De l'influence du mouvement de la terre sur les phénomènes lumineux. *Arch. néerl. des Sciences* t. XXI, 1887, p. 103.

formation qui en ont été déduites, ne peuvent pas être valables.

Soit en effet OX un système en état de mouvement rectiligne et uniforme, de vitesse V, dans le sens OX (fig. 4). Soit aussi en R un corps qui, avec la vitesse P également uniforme, se déplace vers OX. Nous admettrons que la trajectoire de R est perpendiculaire sur celle de OX. Si nous prenons un point *b* sur OX, quelle est la vitesse relative de R par rapport à l'ensemble du système OX d'une part et par rapport à un point *b* de ce système d'autre part?

Il est facile de démontrer que cette vitesse est simplement P dans le premier cas et $\sqrt{P^2 - V^2}$ dans le second. En effet, le point *b* étant entraîné, avec la vitesse V, par le mouvement du système dans le sens OX, il s'éloigne de R avec la vitesse relative $\sqrt{V^2 - P^2}$, mais, malgré ce mouvement d'entraînement des diverses parties du système OX, celui-ci, dans son ensemble, se comporte vis-à-vis de R comme s'il était au repos. Le corps R ne mettra pas plus de temps pour atteindre OX ou plus exactement le plan qui contient le système OX que si ce dernier était vraiment immobile.

On peut illustrer le théorème ci-dessus de la manière suivante : supposons que le système OX soit représenté par un train très long. Au point *b* se trouve le wagon de première classe et R est un voyageur qui court vers le train. Si ce voyageur veut monter dans le wagon de première classe en *b*, il n'y arrivera pas, puisque ce wagon s'éloigne de lui avec la vitesse relative $\sqrt{V^2 - P^2}$, mais si le voyageur veut tout simplement atteindre le train et monter au hasard dans n'importe quelle voiture, il n'aura nul besoin d'accélérer ses pas.

C'est absolument le même raisonnement qui doit être appliqué pour représenter le trajet des deux rayons dans l'appareil de Michelson. En effet, les vitesses de ces rayons doivent être calculées par rapport aux plans des miroirs sur lesquels ils viennent se réfléchir et non pas par rapport aux points exacts de leur réflexion, qui changent constamment pour le rayon transversal. A chacune des réflexions successives de ce rayon un de ces points est remplacé par le point suivant, tandis que le plan de réflexion reste toujours le même. Quant au rayon radial, le plan de sa réflexion recule ou s'avance selon le sens du mouvement de ce rayon, mais le point de réflexion qui reste le même suit simplement le mouvement du plan dans lequel il est contenu. Considérons par exemple le rayon SL (fig. 3) qui, après réflexion en L, se propage vers le miroir M. Celui-ci et la lame L sont entraînés pendant ce temps par le mouvement de la terre; ils se déplacent donc parallèlement l'un à l'autre et dans le sens perpendiculaire au trajet du rayon LM. Mais ce dernier, une fois quitté la source (la lame L), doit continuer son mouvement dans la direction primitive qu'il conservera invariablement. Prenons sur le miroir M une série de points *d*, *d'*, *d''* et, sur la lame L autant de points *b*, *b'*, *b''*, exactement en face des points *d*, *d'*, *d''*, qui leurs correspondent. Supposons que le rayon, parti de la source, rencontre la lame en *b*, qui le renvoie au miroir M, mais pendant ce voyage le système s'est déplacé, de sorte que le rayon, qui a conservé sa direction primitive, ne sera plus réfléchi au point *d* correspondant à *b*, mais au point *d'*, qui le renvoie à son tour à la lame L, tandis que le système ayant continué à se déplacer, le rayon rencontre cette fois non plus le point *b'*, mais celui qui vient après, c'est-à-dire *b''*, si bien qu'après ces deux réflexions, le trajet effectué par le rayon SL aura la forme représentée par la figure 3 et non pas celle de la figure 2, proposée par Lorentz et admise finalement par Michelson lui-même, figure qui exige le retour du rayon à son point de départ exact.

D'ailleurs, si l'on choisit, comme le veut Lorentz, le rayon fictif, nous avons vu plus haut qu'il faut placer l'instrument de visée dans sa direction, de façon à mettre l'axe de l'appareil parallèle à ce rayon. Mais, par suite de cette rotation, le trajet, au lieu d'être allongé, se trouve ramené de ce fait à sa mesure normale (fig. 1). La théorie de Bradley explique parfaitement un phénomène optique dû au concours de deux vitesses, c'est-à-dire l'observation de l'image virtuelle d'une étoile placée sur le prolongement du rayon fictif *ab*, de même que les lois de réflexion rendent très bien compte de la formation d'une image virtuelle sur le prolongement des rayons réfléchis sur un miroir sphérique. Mais la position même qu'on donne à la lunette pour faire cette observation montre que le trajet du rayon reste le même que s'il s'agissait du rayon réel. Il n'y aura donc aucun changement dans le temps de transmission de l'image de *a* à *b*. Quant à l'appareil de Michelson, puisqu'aucun mécanisme de réglage de celui-ci sur le trajet du rayon fictif n'est prévu, c'est donc le rayon réel qui, dans son cas, doit entrer en ligne de compte, conformément au théorème que nous avons exposé plus haut. En effet, lorsque l'observateur s'intéresse au rayon fictif, qui donnerait lieu à l'allongement du trajet et à l'augmentation du temps de parcours dans l'appareil, il corrige automatiquement la position de ce dernier, de façon à rétablir les conditions normales

de la propagation de la lumière. Ce rétablissement du trajet axial de la lumière de la part de l'observateur par un changement de l'orientation de l'instrument montre que le rayon fictif, tel qu'il est représenté par la figure 2 n'est pas accessible à l'observation, ni par conséquent aux calculs.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, les premiers calculs de MICHELSON lui montraient que l'effet prévu était suffisamment important pour pouvoir être observé; l'expérience n'ayant pas confirmé ces prévisions, LORENTZ, dans le seul souci de diminuer l'importance du phénomène attendu, qui serait ainsi rendu accessible à l'observation, pensait-il, fit intervenir la composition des vitesses et voulut corriger en conséquence les formules de MICHELSON relatives à la vitesse de la lumière dans les deux directions perpendiculaires. MICHELSON, convaincu par les arguments de LORENTZ (ainsi que par ceux de POTIER) et, ayant adopté les nouvelles formules, refit l'expérience, mais le résultat fut de nouveau négatif[4]. Cette fois LORENTZ, qui ne voyait aucune raison pour renoncer aux notions classiques relatives à la propagation de la lumière dans le vide et constatant que, d'après le résultat de l'expérience, le rayon lumineux semble mettre le même temps pour parcourir les trajets dans le sens radial comme dans le sens transversal, pensa que cette théorie serait sauvée si l'on admettait que le trajet radial était raccourci, par suite même du mouvement, dans le rapport de $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ à 1. Ainsi, pour LORENTZ, cette contraction des longueurs dans le sens du mouvement était un fait physique et réel. C'est alors qu'intervint EINSTEIN. Ce n'est pas, dit ce dernier, parce que le trajet radial est raccourci dans le rapport indiqué que la lumière parcourt les deux chemins dans des temps égaux, mais, au contraire, c'est parce que la lumière met le même temps à faire ces deux chemins que le trajet radial semble raccourci dans ledit rapport. « La vitesse de la lumière dans l'espace vide est toujours la même; elle est indépendante du mouvement de la source et du récepteur de la lumière »[5].

Après avoir posé cette hypothèse comme postulat fondamental, lançons dit-il un signal lumineux du centre d'une chambre en mouvement. Deux observateurs, l'un à l'extérieur, l'autre à l'intérieur de cette chambre, étudieront le mouvement de ce signal. L'observateur intérieur dira alors : « Le signal lumineux, qui se propage du centre de la chambre, atteindra les murs simultanément, puisque ceux-ci sont également distants de la source lumineuse et que la vitesse de la lumière est la même dans toutes les directions »[6], tandis que l'observateur extérieur va conclure : « Ce que je vois, c'est un signal lumineux qui se propage avec une vitesse, toujours la même, dans toutes les directions. L'un des murs fuit le signal lumineux et le mur opposé s'en approche. C'est pourquoi le mur qui fuit sera rejoint par le signal lumineux un peu plus tard que le mur qui s'en approche »[7]. Puisqu'EINSTEIN ne précise pas la vitesse avec laquelle la chambre se meut, nous pouvons très bien augmenter cette vitesse de façon à la rendre égale à celle de la lumière. Mais alors, si nous voulons suivre le raisonnement d'EINSTEIN, nous arrivons à ce résultat absurde que, pour l'observateur extérieur, le mur qui se meut dans le sens de la propagation du rayon lumineux ne sera jamais atteint par ce dernier, alors qu'il le sera sans aucun retard pour l'observateur intérieur.

Il ne faut pas oublier qu'on ne possède aucune preuve à l'appui de l'hypothèse de l'indépendance de la vitesse de la lumière de celle du récepteur. Que cette vitesse soit indépendante de la vitesse de la source, nous l'admettons bien. Elle se trouve déjà impliquée dans les calculs de LORENTZ et de MICHELSON et un certain nombre d'observations de sources extraterrestres semblent la prouver. Ce qui est inadmissible pour nous, c'est d'avoir attribué au récepteur un fait qui n'est vérifié que pour la source.

LE ROY[8] et ESCLANGON[9] ont remarqué que le postulat de la constance de la vitesse de la lumière, jamais démontré expérimentalement en ce qui concerne le récepteur, n'était pas à l'abri de toute critique. Aussi, pensent-ils que les formules de LORENTZ ne sont pas liées nécessairement à cette propriété de la lumière et qu'elles peuvent être établies sans faire appel au postulat d'EINSTEIN. Ils reconnaissent cependant que ces formules ne peuvent avoir d'application que si l'on parvient à démontrer par l'expérience ledit postulat ou qu'on l'admet au moins *a priori*. « D'autre part, la seule valeur possible pour la vitesse invariante c, d'après la physique, semble être celle qui correspond à la vitesse de la lumière »[8]. « Mais si l'on démontre ou si l'on fait l'hypothèse que cette vitesse c est invariable, on a alors nécessairement $c^2 = C$. Ce sont les confrontations des conséquences de cette hypothèse avec l'ex-

4. Albert A. MICHELSON et E. W. MORLEY : On the relative motion of the earth and the luminiferous ether. *Amer. J. of Science*, 3e série, t. XXXIV, 1887, p. 333.

5. A. EINSTEIN et L. INFELD : L'évolution des idées en Physique. trad. M. Solovine, Paris. 1938, ch. III, p. 172.

6. *Ibid.*, p. 174.

7. *Ibid.*, p. 175.

8 Edouard LE ROY : Sur les formules de Lorentz. *C. R. Acad. Sc.*, t. CCII, 1936, p. 794.

périence qui peuvent seuls la justifier par ailleurs »[9].

SMITH[10], qui ne veut pas non plus accepter sans preuve ce postulat, propose une méthode pour mesurer la vitesse de la lumière provenant d'une étoile qui s'approche ou s'éloigne de la terre. La contre-partie de cette expérience de contrôle est celle qui tend à vérifier l'hypothèse concernant l'invariance de la vitesse de la lumière relativement au récepteur mobile, expérience qui se trouve précisément faite depuis fort longtemps : c'est l'observation de RÖMER sur les éclipses d'un satellite de Jupiter et qui lui a fourni le moyen de mesurer pour la première fois la vitesse de la lumière. On sait que cette observation porte sur le retard que subissent les éclipses de ce satellite lorsque la terre passe de la conjonction à l'opposition, c'est-à-dire de sa plus petite distance à sa plus grande distance par rapport à cette planète. Il s'agit en somme de la constatation d'un retard de la lumière lorsque la terre s'éloigne de Jupiter. Or, on peut parfaitement supposer que dans ce passage de la conjonction à l'opposition, la terre possède une vitesse radiale, c'est-à-dire que ce déplacement ait lieu en suivant le diamètre orbital. D'après l'hypothèse de la constance de la vitesse de la lumière et de son indépendance du mouvement du récepteur, aucun retard ne devait être sensible à l'observateur terrestre. Nous ne voyons vraiment pas pourquoi le retard n'existerait pas si la terre venait en opposition en suivant le diamètre de son orbite, mais il se produirait bien si la terre arrivait au même point de son parcours par la voie normale de son orbite.

9. Ernest ESCLANGON : Sur les formules de Lorentz et le principe de la relativité. *C. R. Acad. Sc.*, t. CCII, 1936, p. 708. La Notion de Temps, Temps physique et Relativité. La dynamique du point matériel. Paris, Gauthier-Villars, éd. 1938, p. 18.

10. F. H. C. SMITH : Relativity and the speed of light. *Nature*, t. CXLII, 1938, p. 40.

J. Sivadjian.

BIBLIOGRAPHIE

ANALYSES ET INDEX

1b Sciences mathématiques.

Conférences Internationales de Sciences Mathématiques, organisées à l'Université de Genève et publiées par les soins de M. R. WAVRE : Colloque consacré à la théorie des probabilités présidé par M. M. FRÉCHET. — I : Conférences d'Introduction. — II : Les fondements du calcul des probabilités. — III : Les sommes et les fonctions de variables aléatoires. — IV : Le principe ergodique et les probabilités en chaînes. — V. Les fonctions aléatoires. — VI : Conceptions diverses. — VII : La statistique mathématique. (*Actualités Scientifiques et industrielles*, 734-735-736-737-738-739-740. 7 *fasc. Paris*, 1938, *Hermann et Cie, édit*).

Ces fascicules rassemblent les textes des conférences faites à l'occasion du colloque sur le calcul des probabilités qui s'est tenu à la Faculté des Sciences de Genève du 11 au 16 octobre 1937 sous la présidence de M. M. Fréchet. Ces conférences ont portées sur les sujets suivants :

I. *Conférences d'Introduction.*

Introduction par M. R. Wavre, Allocution par M. M. Fréchet.

Première partie de la conférence de M. Fréchet : Les principaux courants dans l'évolution récente des recherches sur le calcul des probabilités. — M. G. Polya — Promenade au hasard dans un réseau de rue.

M. W. Heisenberg : Les probabilités et la mécanique ondulatoire.

II. *Les fondements du calcul des probabilités.*

P. Cantelli : Sur la définition des variables éventuelles.

W. Feller : Sur les axiomatiques du calcul des probabilités et leurs relations avec les expériences.

M. Fréchet : Seconde partie de sa conférence : Exposé et discussion de quelques recherches récentes sur les fondements du calcul des probabilités.

R. de Misès : Quelques remarques sur les fondements du calcul des probabilités.

J. F. Steffensen : Fréquence et probabilité.

A. Wald : Die Widerspruchsfreiheit des Kollektivbegriffes.

III. *Les sommes et les fonctions de variables aléatoires.*

Harald Cramér : Sur un nouveau théorème limite de la théorie des probabilités.

Paul Lévy : L'arithmétique des lois de probabilité et les produits finis de lois de Poisson.

R. de Misès : Généralisation des théorèmes de limite classiques.

IV. *Le principe ergodique et les probabilités en chaîne.*

E. Hopf : Le problème statistique et ses solutions en mécanique classique.

B. Hostinsky : Les fluctuations (changements aléatoires du nombre des points ou d'objets dans un compartiment).

O. Onicescu : Théorie générale des chaînes à liaisons complètes.

V. Romanovsky : Quelques problèmes nouveaux de la théorie des chaînes de Markoff.

V. *Les fonctions aléatoires.*

S. Bernstein : Equations différentielles stochastiques.

E. Slutsky : Sur les fonctions aléatoires presque périodiques et sur la décomposition des fonctions aléatoires stationnaires en composantes.

H. Steinhaus : La théorie et les applications des fonctions indépendantes au sens stochastique.

VI. *Conceptions diverses.*

B. de Finetti : Sur la conception d'équivalence partielle.

V. Glivenko : Sur la loi des grands nombres dans l'espace fonctionnel.

J. Neyman : L'estimation statistique traitée comme un problème classique de probabilité.

VII. *La statistique mathématique.*

E. L. Dodd : Sur certains coefficients de régression associés avec les plus grandes vies humaines.

C. Jordan : Critique de la corrélation au point de vue des probabilités.

N. Obrechkoff : Sur la loi de Poisson, la loi de Charlier et les équations linéaires aux différences finies du premier ordre à coefficients constants.

G. P.

2° Sciences physiques et chimiques.

Berthoud (A.). — **Précis de Chimie-Physique.** 1 *vol. de* VI-498 *p. et* 133 *fig. Paris*, 1939, *Gauthier-Villars, édit.*

Les développements modernes de la physique et de la chimie élargissent sans cesse le domaine de la chimie-physique de telle sorte que la construction d'un cours de chimie-physique s'avère assez difficile en raison même de l'étendue et de l'imprécision du domaine des connaissances à exposer. Le livre de M. Berthoud quoique assez étendu ne se montre néanmoins ni trop physique, ni trop chimique tout en traitant des principaux phénomènes dont les étudiants ne trouvent l'exposé ni dans les traités de physique ni dans les traités de chimie. Il correspond sensiblement aux connaissances que l'on peut exiger d'un étudiant ayant suivi les cours correspondant aux certificats de physique générale et de chimie générale et pour lequel il peut constituer un excellent complément à l'enseignement.

Ce traité est divisé en quinze chapitres.

Le premier chapitre traite des différents états des corps et des changements d'états. Le chapitre II expose très sommairement les principes de la thermodynamique, le chapitre III les principes de la thermochimie. Le chapitre IV étudie les solutions : solutions idéales, solutions diluées, solutions solides, le chapitre V les équilibres chimiques : systèmes homogènes, systèmes hétérogènes, loi des phases et applications. Le chapitre VI est consacré à l'étude des électrolytes; conductibilité et dissociation des électrolytes en solutions aqueuses et non aqueuses, mélanges d'électrolytes. Le chapitre VII traite de l'électrochimie; théorie des piles, électrodes diverses, électrolyse, le chapitre VIII la détermination et le calcul de l'affinité. Le chapitre IX expose les éléments de la cinétique chimique : Réactions d'hydrolyse et de saponification, catalyse, théorie de la catalyse homogène. Le chapitre X étudie l'adsorption et les colloïdes : préparations, propriétés des solutions colloïdales. Les chapitres XI et XII traitent de la radioactivité et de l'isotopie : Isotopie des éléments radioactifs et des éléments ordinaires. Atome de Bohr, spectres de rayons X, noyaux atomiques, transmutations artificielles. Le chapitre XIII expose sommairement la théorie électronique de la valence; composés hétéropolaires d'après la théorie de Kossel, théorie des composés homopolaires de Lewis. Les chapitres XIV et XV traitent des spectres d'absorption et des propriétés moléculaires optiques : Spectres de rotation et de vibration, effet Raman, photoluminescence, polarisation moléculaire, pouvoir rotatoire, polarisation rotatoire magnétique, photochimie, catalyse photochimique, photographie. En appendice, mesure de *e* par Millikan, déterminations du rapport $\frac{e}{m}$.

G. P.

Cumming (A. C.) et **Kay** (S. A.). — **A Text-Book of quantitative chemical analysis.** (Manuel de chimie analytique quantitative); 7e *édit. revisée par* Guthrie (F. C.) et Mance (J. T.); 1 *vol.* 15 × 23-XV + 496 *p.* 85 *fig. Edit : D. Van Nostrand Co,* 250 *Fourth Avenue, New York,* 1939. *Prix* : 5 *dollars.*

L'ouvrage classique des deux anciens professeurs de chimie à l'Université d'Edimbourg a été refondu dans certains de ses chapitres et considérablement augmenté. Il est divisé en huit parties résumant très heureusement toutes les données actuelles de la chimie analytique quantitative : I. Principes généraux; II. Analyse volumétrique; III. Analyse gravimétrique; IV. Méthodes colorimétriques; V. Analyse quantitative systématique; VI. Analyse des minerais et alliages; VII. Analyse des gaz; VIII. Analyse de l'eau.

Signalons quelques particularités dont pourront raisonnablement s'étonner les étudiants : les auteurs recommandent, à la p. 216, de laver le précipité d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ avec une solution de nitrate d'ammonium à 2 % alors que, dans le même but, ils recommandent, p. 267, l'eau chaude, et, p. 397, une solution d'acétate d'ammonium à 2 %. En outre, la définition du *p*H donnée p. 60 est inexacte, (concentration en gramme d'hydrogène par litre au lieu de concentration en ions grammes).

L'appendice comprend les tables usuelles et de nombreuses références.

E. Cattelain.

Grimsehl-Tomaschek. — Lehrbuch der Physik. — *Band* I, 10[e] Edition, 1 *vol. in-8º de* 681 *pages, édité chez Teubner, Leipzig et Berlin* 1938. (*Prix pour l'étranger*: 14,85 *RM.*)

Cet ouvrage, classique en Allemagne, a eu de nombreuses éditions successives, et la Revue des Sciences a rendu compte des derniers volumes parus à mesure de leur publication. Le traité de Grimsehl, revu et remis à jour par M. Tomaschek, est actuellement formé de deux parties, dont la seconde est elle-même divisée en deux volumes. Cette dernière, qui comprend l'Electricité, l'Optique et la Physique moléculaire, a été rééditée il y a quelques mois pour la huitième fois. Le volume actuel, qui constitue la la première partie, arrive à sa 10e édition (la neuvième était datée de 1936). Il comprend l'étude de la Mécanique, de la Chaleur et de l'Acoustique. La rapidité avec laquelle les éditions se succèdent est une des preuves les plus convaincantes de l'utilité de l'ouvrage. Le tome actuel ne diffère d'ailleurs qu'assez peu de l'édition précédente.

L'impression, les figures et la présentation générale restent toujours irréprochables. L'exposé a conservé son caractère de simplicité et d'universalité. Il traite évidemment un nombre de questions beaucoup plus grand que les ouvrages d'enseignement français similaires; mais, par voie de conséquence inévitable, il est moins approfondi et moins bien enchaîné. Il a le très utile mérite de donner une brève description de tous les montages expérimentaux importants de la physique actuelle, même les plus modernes, et, à ce titre, il mérite d'être consulté et lu par tous ceux qui désirent développer leur instruction générale.

E. B.

Kayser Ritschl. — Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente nach Wellerlänge geordnet. — (Table des raies principales de tous les éléments pour diverses longueurs d'ondes). 2[e] Edition. 1 *vol. relié* 270 *p., J. Springer, éd., Berlin* 1939.

Tous ceux qui ont eu à se servir de l'excellente Table des longueurs d'onde de Kayser retrouveront avec satisfaction l'apparition d'une seconde édition, considérablement complétée et modifiée par les soins de M. Ritschl. Les petits défauts que présentait la première édition ont été soigneusement éliminés de la seconde, en particulier on a séparé nettement à la longueur d'onde $\alpha = 2.000$ A les valeurs rapportées à l'air des valeurs rapportées au vide. Les éléments hypothétiques De, Du, Er 2, Er 3, Euror et Wels ont été éliminés; on a introduit les éléments nouveaux Ac, D, Pa, Po et Re. Les raies de l'air ne sont plus dénotées L mais marquées spécifiquement N ou O. Beaucoup de raies faibles des terres rares ont été supprimées pour alléger l'ouvrage, et une notation abrégée a été introduite pour les multiples fins ou hyperfins très serrés. La table des raies a été découpée en groupes successifs de 10 raies, ce qui facilite sensiblement les recherches. Grâce à ces perfectionnements, les auteurs ont pu, sans allonger l'ouvrage d'une façon démesurée, l'enrichir très considérablement à la fois du côté des grandes longueurs d'onde jusqu'à 90 850 A et du côté de l'ultraviolet extrême jusqu'à 32,75 A. C'est ce complément important emprunté aux mesures récentes qui fait l'intérêt principal de la nouvelle édition. Ajoutons que les raies d'étincelle d'onde supérieure sont en général mentionnées avec l'ordre d'ionisation auquel elles appartiennent. Bien que la précision atteinte aujourd'hui dans les mesures de longueur d'onde soit aussi bonne dans l'ultraviolet extrême et dans l'infrarouge que dans le visible, les longueurs d'onde ne sont pas données au millième, mais seulement au centième d'Angström, ce qui nous semble une grande preuve de sagesse et de compétence de la part des auteurs. Il est inutile que nous fassions l'éloge de la présentation générale et de l'impression de ces Tables dont les spécialistes connaissent déjà la valeur. Il suffit de noter qu'un semblable ouvrage est un instrument de travail indispensable tant pour le physicien que pour le chimiste.

L. B.

3º Sciences naturelles.

Dalloni. — Géologie appliquée de l'Algérie. — 1 *vol. in-8º carré,* 888 *p.,* 4 *pl., Paris* 1939, *Masson, éditeur.*

Cet important volume appartient à la « Collection du Centenaire de l'Algérie ». L'auteur y met au point (en 1930) l'état de nos connaissances sur les matières minérales utiles.

La première partie est consacrée aux gisements minéraux (fer, sel, phosphates, etc.). Les deuxième et troisième parties, plus nouvelles, traitent des eaux souterraines, des terrains et des sols.

Il y a là toute une documentation considérable, regroupée et utilement commentée. L'auteur montre tous les efforts qui ont été faits depuis un siècle, mais il ne craint pas de souligner au cours du texte que de nombreux problèmes ont été à peine abordés, que l'indifférence des exploitants de mines comme des agriculteurs, leur manque de liaison avec les services scientifiques, ont retardé le développement de l'Algérie.

R. Furon.

Durand (J.). — Notes de Pétrographie. — 1 *vol. in-8º,* 83 *p., Paris,* 1939, **Publication (nº 14) du Bureau d'études géologiques et minières coloniales**

Les discussions les plus vives en matière de pétrographie portent sur les noms des roches. Ces questions de nomenclature devenaient tellement embrouillées que beaucoup de géologues renonçaient à s'y intéresser. Parmi les autres questions à l'ordre du jour, citons la composition chimique des roches, l'origine des roches éruptives, la différenciation et l'assimilation magmatique, la pétrologie structurale. Toutes ces questions ont été abondamment traitées

en diverses langues, parfois dans des ouvrages ou des périodiques difficiles d'accès.

M. J. Durand a repris l'étude critique de toutes les théories actuelles et les a présentées fort clairement en une série de Notes que les géologues avaient beaucoup appréciées dans la *Chronique des Mines coloniales*. Ces Notes, mises au point et augmentées d'une précieuse bibliographie, ont été réunies en un petit volume fort utile.

R. FURON.

Erhart (H.), **Agafonoff** (V.), **Hubert** (H.), **Lombard** (J.), **Besairie** (H.) — **Etude des altérations superficielles. Application à l'exploration géologique et minière.** Publication du Bureau d'Etudes géologiques et minières coloniales, *n° 12, in-8°, 112 p., 6 fig., 4 planches* (*Prix : 30 fr*).

Le volume débute par une excellente étude de M. Erhart sur la Pédologie. Les autres chapitres sont consacrés à l'étude des sols de la Tunisie, de l'A. O. F, de l'A. E. F. et de Madagascar, à la mise au point de ce que l'on sait.

L'ensemble constitue une démonstration précieuse : personne n'est d'accord. Les divers auteurs ont chacun leur vocabulaire personnel et décrivent différemment des choses qui sont peut-être semblables. Le Bureau d'Etudes doit être loué de n'avoir pas tenté d'harmoniser les exposés des différents auteurs; nous touchons du doigt la difficulté de l'étude de l'altération des roches qui intéresse le géologue, le chimiste, le physicien, le biologiste, le mineur, le botaniste, l'agronome, etc. Les divers points de vue doivent maintenant être confrontés et provoquer des réunions utiles.

R. FURON.

Gilbert (G.), Ingénieur des Eaux et Forêts, Chef de la Division forestière de l'Institut National pour l'étude du Congo belge. — **Observations préliminaires sur la morphologie des plantules forestières au Congo belge.** — 1 *broch. in-8°, 28 p., 7 planches. Publication de l'I.N.E.A.C.*, 1939.

Le but pratique de cette contribution à la dendrologie congolaise est l'identification des jeunes plantules et semis forestiers sur le terrain. Ce mémoire vient à son heure; chaque jour l'homme devient davantage conscient de l'importance de la forêt mais il ne saura en assurer la régénération permanente par les meilleures essences que s'il sait bien les reconnaître dès leur jeune âge, surtout s'il s'agit de la flore forestière tropicale, si riche d'espèces.

Fruit, graine, type de germination, axe hypocotyle, cotylédons, jeunes feuilles, sont dessinés et décrits avec précision en quelques pages qui se lisent avec le plus vif intérêt.

M. R.

Souci (S. W.). — **Die Chemie des Moores.** (Chimie des marécages), 1 *vol in-8°* × 1 + 214 *p.* 9 *fig.* 17 *tabl.* 1 *pl.* F. ENKE, *édit. Stuttgart*, 1938; *br.* 14 *rmk.*, *relié*, 15,60 *rmk.*

Cette excellente monographie résume l'essentiel de nos connaissances chimiques actuelles sur les boues de marécages et les tourbes, dont les constituants peuvent être classés en quatre groupes : 1° parties végétales non altérées; 2° produits de transformation ayant pris naissance dans les tourbières au cours de réactions chimiques ou biologiques; 3° substances minérales; 4° eau.

L'auteur réserve une part importante de son travail :

a) *A l'étude des substances humiques* : extraction des acides humiques en milieu neutre, alcalin ou acide, propriétés physiques et chimiques, dosage colorimétrique, volumétrique ou par acétylation. Quelques pages sont consacrées aux propriétés colloïdales de ces acides, dont la chimie est si complexe mais dont le rôle, au point de vue agricole, est si considérable.

b) *A l'analyse chimique des tourbes.* — Il décrit une méthode systématique permettant d'isoler des groupes de substances, plutôt que des composés nettement définis, par extraction à l'aide de différents solvants.

L'ouvrage est bien conçu et très clairement rédigé. Grâce à de nombreux schémas et tableaux synoptiques, les notions confuses de substances humiques sont rendues très accessibles au lecteur. Un index bibliographique très complet termine cette excellente monographie dont il n'existe aucun équivalent en langue française et anglaise.

E. CATTELAIN.

4° Art de l'Ingénieur.

Bulletin de l'Association Technique Maritime et Aéronautique. — *n° 43, session de* 1939; 1 *vol in-8° de* 654 *p*; *Paris, Firmin-Didot et Cie*, 1939; (*Prix, relié toile*: 250 *fr.*).

Comme chaque année, nous attirons l'attention sur les mémoires présentés, à la session de cette savante association, sur divers sujets intéressant les constructions navale et aéronautique et ayant trait plus spécialement à la thermodynamique, au graissage, à la corrosion, ainsi qu'à la résistance des matériaux entendue dans son sens le plus général.

Ph. TONGAS.

Courau (R.). — **Ce qu'il faut connaître sur l'industrie électrique** ; Tome I. : **Notions générales. Production des courants industriels**; Tome II : **Centrales thermiques et hydrauliques** ; 2 *vol.* 16 × 25 *de* 370 *et* 658 *p.*; *Paris, J.-B. Baillière et fils*, 1939. (*Prix, brochés :* 65 *et* 100 *fr.*)

Cet ouvrage s'adresse à ceux qui, sans être spécialistes des questions électrotechniques, désirent en acquérir une connaissance de qualité supérieure à une vulgarisation élémentaire et trop souvent fallacieuse. Il n'était pas aisé de mettre à portée de la catégorie de lecteurs ainsi définie *ce qu'il faut connaître* sur l'industrie électrique, qui est aujourd'hui singulièrement étendu et qui touche parfois même aux problèmes les plus complexes; il ne fallait pas moins que la personnalité de l'auteur et l'expérience qu'il doit à ses fonctions pour mener à bien, comme il l'a fait, cette œuvre difficile.

Chaque chapitre donne, de la question traitée, une vue d'ensemble simple mais suffisante; des notes complémentaires abondantes sont destinées à ceux qui veulent approfondir tel ou tel point. L'auteur s'est systématiquement abstenu, même dans les compléments, de tous les calculs théoriques dont il ne donne que les conclusions.

En prenant connaissance du chapitre consacré, au sujet des centrales thermiques, aux propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau, nous avons constaté que les renseignements fournis n'étaient pas tout à fait *à la page* et ne mentionnaient pas, en particulier, les tables numériques et diagrammes parus dans ces dernières années.

Chaque tome comporte un index alphabétique très détaillé, destiné à permettre, comme le dit l'auteur, d'utiliser l'ouvrage « comme un dictionnaire pratique de l'industrie électrique »; toutefois, ce rôle ne sera joué, à notre avis, avec une véritable efficacité, que par l'index *général* annoncé comme devant figurer à la fin de la troisième partie, non encore parue.

Ce dernier volume traitera du transport et de la distribution de l'énergie ainsi que des applications industrielles de l'électricité.

Ph. Tongas.

Fontaine (R.). — **Formulaire de construction mécanique.** — 1 *vol.* 9,5 × 14 *de* xii-286 *p.* ; *Béranger, Paris et Liège,* 1940.

Ce petit ouvrage, bien présenté, contient les données et formules d'usage courant qu'il est nécessaire de connaître aux techniciens de la construction mécanique.

Ph. Tongas.

Journées internationales de chronométrie et de métrologie. — (*Paris, juillet* 1937), 1 *vol. in-8° de* 740 *p.* ; *Paris, Editions de la Revue d'Optique,* 1939 ; (*Prix, broché:* 150 *fr.*).

C'est sur une initiative de notre pays, dont l'importance n'a pas besoin d'être soulignée, que s'est réuni ce premier congrès des sciences de la mesure. Les nombreuses communications présentées sont groupées sous les grandes rubriques suivantes : Généralités. Interchangeabilité des fabrications mécaniques. Métaux et alliages pour la chronométrie et la métrologie. Montres et chronomètres. Horloges. Synchronisation de la fréquence des réseaux. Métrologie des longueurs. Métrologie des angles et des filetages. Métrologie des vitesses. Métrologie appliquée à la résistance des matériaux. Métrologie des masses. Etats de surface. Lubrification.

Cette simple énumération met en évidence l'intérêt qu'offre le présent ouvrage pour tous les lecteurs de la *Revue*, quels que soient les problèmes scientifiques ou techniques qu'ils aient à traiter.

Ph. Tongas.

Timoshesko (S.). — **Théorie des vibrations, à l'usage des ingénieurs.** — 1 *vol. in-8° de* 482 *p., avec* 229 *fig., dans le texte. Béranger éd. Paris et Liège,* 1929. *Prix · relié* 250 *f.*

Les ouvrages de Mécanique de M. Timoshenko, Professeur à l'Université Stanford (Californie) ont toujours recueilli un succès légitime auprès du public français. C'est ainsi que sa Théorie de l'Elasticité (1906) est un des livres fondamentaux qui ont rendu le plus de services à nos ingénieurs et à nos praticiens. On ne peut donc que se féliciter de voir paraître une traduction française de la Théorie des Vibrations du même auteur, traduction faite par M. de Riva Serni d'après la deuxième édition anglaise (1907). Une Préface de M. Campers, Professeur à l'Université de Liége, souligne à juste titre, les heureux efforts accomplis par M. Timoshenko pour perfectionner et compléter la première Edition, déjà si originale, de son ouvrage (1908). L'addition des matières nouvelles, l'intercalation d'un grand nombre de problèmes avec leur solution, la mise au point de différentes questions d'amortissement, d'auto-excitation, d'hystérésis, de mouvement tourbillonnaire, etc. font de ce Traité un exposé particulièrement attachant et bien propre à servir de livre de chevet à tout ingénieur soucieux des récents progrès de la science. Sans s'écarter jamais du point de vue pratique et sans tomber dans des calculs d'une généralité inutile, l'auteur a su mettre l'ordre et la clarté là où règnent souvent le vague et la confusion. Nous sommes certain que son ouvrage sera d'autant mieux apprécié qu'on l'approfondira davantage.

L. B.

5° Divers.

Consentino (A.). — **Temps, espace, devenir, moi. Les Sosies du Néant.** — 1 *vol. in-8°, traduit de l'italien par* G. Frelat, 208 *p. Alcan, Paris,* 1938.

Ce titre semblera énigmatique, mais la thèse que l'auteur défend dans son livre est dès le début consciencieusement explicitée ainsi : « Tout est conscience, mais toute conscience n'est pas pensée logique..., le sujet concret est ce tout provisoire, c'est-à-dire, totalité de sentiment qui, à un moment donné, ignore tout autre sentiment possible; c'est en un mot ce qui forme le *Moi*, non le *Moi* réfléchi, mais le *Moi* senti qui coïncide parfaitement avec la totalité présente de tous les sentiments dans une conscience et il n'en est rien d'autre. Sujet, au sens concret, alogique, c'est ce Moi; objet, c'est une partie quelconque de ce Moi. Groupe de sentiment est l'un, groupe de sentiment est l'autre. Mais tandis que le sujet est la totalité concrète (provisoire il est vrai), l'objet n'est qu'un ensemble abstrait, une chose parmi des choses. « Aussi l'auteur énonce comme principe premier que tout ce qui est, est sentiment (contenu de conscience, conscience), et hors de la conscience il y a le *rien* ». Le système philosophique que l'auteur induit et déduit selon ce principe, il le déclare expressément, c'est le solip-

sisme le plus extrême au point qu'il ne veut pas choisir entre ces trois possibilités : *a*) le mien *moi* seul existe; *b*) il n'y a qu'un *moi* et les divers moi ne sont qu'illusoires; *c*) le mien moi se reconnaît dans tous les autres moi comme si ceux-ci n'étaient que des moments de mon propre moi; pour l'auteur, il n'y a pas de choix à faire car ces trois possibilités sont conciliables. Au fait, sous le vocable de sentiment l'auteur englobe tout, rien et n'importe quoi et aussi même les à-propos des questions les plus débattues, telles que celles de vérité et erreurs, bien et mal, activité et passivité, le présent du passé et du futur, trimourti et trinité, etc. Les solutions proposées étant décidées selon le sentiment de l'auteur semblent arbitraires, mais cohérentes entre elles. Toutefois, la conclusion d'une pareille recherche qui ne peut être qu'alogique et amorale à tous points négative me semble intéressante, voici pourquoi : c'est de l'un ou de l'autre des trois points de vue les plus extrêmes : l'agnosticisme, l'épiphénoménisme, le solipsisme qu'on découvre les paradoxes, les illogismes, les paralogismes, les sophismes que les philosophes, plus ou moins éclectiques, évitent et souvent dissimulent. Peut-être la sagesse philosophique consisterait à utiliser ces trois points de vue extrêmes concurremment comme pour s'orienter entre eux et afin que leurs défauts et leurs excès se corrigent mutuellement.

G. A.

Bischoff (Marc). — **La Police scientifique.** — *1 vol. in-8° de la Bibliothèque Scientifique de 236 pages avec 45 gravures ; Payot, Paris. Prix : 36 fr.*

Les applications des sciences aux recherches judiciaires et policières sont à l'heure actuelle innombrables et elle ne cessent de s'accroître. Aussi était-il intéressant d'envisager systématiquement et de codifier les principales d'entre elles. C'est ce qu'a réussi à faire M. Bischoff en mettant à profit sa longue expérience personnelle et l'importante documentation qu'il avait constituée.

Il envisage successivement les résultats précis que les méthodes scientifiques permettent d'obtenir dans les recherches policières relatives aux homicides, aux vols avec effraction, aux incendies, aux faux en écriture, à la fabrication de la fausse monnaie métallique et à celle des faux billets de banque. Certaines de ces recherches, notamment celles relatives à l'état des lieux d'un crime, par la photographie et surtout par la photogrammétrie, à l'identification de taches suspectes, aux empreintes digitales, à la détermination des armes à feu, aux examens techniques des serrures, crochets et fausses clefs, aux traces d'outils sur le verre, aux faux par altération : grattages, gommages, lavages, à la graphométrie, à l'identification des faux billets de banque, etc..., posent des problèmes d'ordre physique ou chimique extrêmement délicats qui ont pu être résolus d'une manière satisfaisante et dont on trouvera une étude fort complète dans l'ouvrage de M. Bischoff destiné avant tout aux magistrats et aux policiers, mais susceptible d'intéresser bien des lecteurs non spécialistes de ces questions.

A. B.

Escarra (Jean), **de Segogne** (Henry), **Neltner** (Louis), **Charignon** (Jean). — **Karakoram,** Expédition française à l'Himalaya, 1936. — *1 vol. in 8° de 174 p. avec planches hors texte. Flammarion, Paris,* 1938. (*Prix : 16 fr.*).

Cet ouvrage contient le récit très documenté, pittoresque et parfois émouvant de l'expédition tentée en 1936 par un groupe d'alpinistes français sous la direction de M. Henry de Ségogne pour la conquête d'un des nombreux sommets de l'Himalaya : le Hidden Peack (8.068 m.) dans le massif du Karakoram. L'expédition a échoué par suite de la venue précoce de la mousson après que les efforts patients des alpinistes eussent permis de pousser bien au delà de 6.000 mètres les préparatifs d'une ascension dont tout alors permettait d'escompter le succès. L'important travail d'organisation de 1936 dont on trouve un exposé fort suggestif dans le présent volume ne sera pas perdu et servira de guide à ceux qui, ultérieurement, tenteront à nouveau l'aventure. De toute manière, le livre nous révèle des régions bien peu connues et constitue un précieux document de géographie humaine en même temps qu'un récit du plus vivant intérêt pour tous ceux qui aiment la montagne.

A. B.

Rickard (T. A.). — **L'homme et les métaux** ; traduit par F. V. Laparra, 1 *vol. in-8° de 410 p; Editions de la N. R. F., Paris, s. d.*

Cet ouvrage, dont le vaste sujet s'étend à tous les temps et à tous les pays, témoigne d'une érudition magistrale chez son auteur et se lit avec un vif intérêt; toutefois, on n'en aperçoit pas toujours nettement le plan ni les idées générales.

Ph. Tongas

Enriques (F. **de**) et **Santillana** (G.). — **Platon et Aristote.** — 1 *broch. in-8°, 60 p., Hermann et Cie, Paris.*

L'avantage est indiscutable que de tels sujets aussi classiques soient traités par des auteurs, qui sont à la fois, des philosophes éminents et des mathématiciens de haute compétence. Les questions traitées dans cet opuscule sont si bien ordonnées que les auteurs ont pu en résumer avec pleine clarté un grand nombre et des plus importantes. La lecture des ouvrages que les mêmes auteurs publient dans la collection intitulée « Histoire de la Pensée Scientifique », doit être conseillée à tous ceux d'entre nous que la solution des problèmes d'épistémologie et de méthodologie ne peut laisser indifférents puisque l'avancement de la Science, sans doute, en dépend.

G. A.

ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES
DE LA FRANCE ET DE L'ÉTRANGER

ACADÉMIE DES SCIENCES DE PARIS

Séance du 7 avril 1941.

1° SCIENCES MATHÉMATIQUES. — **G. Benneton** : *Sur la représentation des nombres entiers par une somme de 2 m. carrés et sa mise en facteurs.* — **A. Roussel** : *Sur la définition des fonctions continues par leur accroissement infinitésimal.* — **J. Dufresnoy** : *Sur la théorie d'Ahlfors des surfaces de Riemann.*

2° SCIENCES PHYSIQUES. — **L. Escande** : *L'étude sur modèles réduits des problèmes d'hydraulique fluviale.* — **R. Silber** : *Sur l'interaction réciproque des hélices d'un tandem tournant en sens inverse.* — **G. Claude** : *Un nouveau succédané de l'essence, l'ammoniaque acétylenée.* L'ammoniaque liquide est le meilleur dissolvant connu de l'acétylène. On a obtenu des conditions convenables à la marche des moteurs avec un liquide contenant en poids sous 10 atm. à 15°, 78 % de NH^3 et 22 % de C^2H^2. — **H. Devaux** : *L'adsorption d'une couronne de molécules d'eau autour de chaque molécule d'un sel étendu en lame mince* : Le sulfate de cuivre étendu en lame monomoléculaire sur le mercure absorbe l'eau présentée en vapeur saturante sous forme d'une couronne simple de molécules. — Mme **M. L. Brouty** : *Influence de la température sur l'activité et le rayon de l'ion zinc dans les solutions de benzène-sulfonate de zinc.* — **C. Racz** : *Sur la cristalloluminescence du chlorure de sodium.* — **M. Foëx** : *Equilibres dans les déplacements de métaux au sein des solutions de silicates fondus.* Cas du plomb, du thallium et de leurs silicates. — **J. Parrod** : *Cinétique de l'oxydation du lévulose par le sulfate cupri-ammonique.* — **P. Chevenard** et **X. Waché** : *Résultats obtenus dans l'étude de la diffusion métallique par la méthode des multilames.* — **R. Rohmer** : *Attaque des minerais et séparation du niobium et du tantale.* — **M. Tiffeneau** et **B. Tchonbar** : *Isomérisation des monoépoxydes dérivés des cyclohexadiènes 1. 3 et 1. 4.* Formation des cyclopentenylformaldéhydes correspondants et d'une même cétone, la cyclohexénone 1. 4. — **P. Compagnon** et **J. Le Bras** : *Sur la chimie du caoutchouc ; action particulière de divers agents non saturés.*

3° SCIENCES NATURELLES. — **C. Francis Bœuf** : *Isohalines de flot et isohalines de jusant dans l'estuaire du Bou-Regreg (Maroc occidental) en période d'étiage.* — **F. Obaton** : *Sur la réflexion du proche infrarouge par les surfaces végétales.* — **F. Laborey, F. Lavollay** et **J. Neumann** : *Coefficient d'action du magnésium vis-à-vis d'Aspergillus Niger ; variation linéaire de ce coefficient avec la concentration en phosphore.*

Séance du 16 Avril 1941.

1° SCIENCES MATHÉMATIQUES. — **G. Bouligand** : *Familles de courbes sur certaines surfaces.* — **G. Benneton** : *Sur la représentation des nombres entiers par une somme de 2 m. carrés et sa mise en facteurs.*

2° SCIENCES PHYSIQUES. — **E. Esclangon** : *L'effet Sagnac en astronomie* : discussion sur la possibilité d'observation d'un effet Sagnac pour les mobiles matériels signalé théoriquement par M. Prunier. — **A. Morette** : *Sur le système arsenic-vanadium. Arseniure de vanadium.* — **R. Vladesco** : *Le dosage du phosphore par microsédimentation. Application aux liquides biologiques.* — **S. Rovira** et **A. Halasz** : *Sur une nouvelle série d'esters-aldéhydes correspondant au propanol-3-al.* — **A. Kastler** et **A. Rousset** : *Diffusion moléculaire de la lumière dans les cristaux ; structure fine et interprétation des raies Raman de faible fréquence du naphtalène cristallisé.*

SCIENCES NATURELLES. — **P. Fallot** : *Sur le Haut-Atlas marocain.* — **J. Bourcart** : *Sur les boues et limons déposés par les cours d'eau.* — **M. Molliard** : *Rapport entre la tubérisation du Crepis bulbosa Cass. et l'obscurité* : Le facteur obscurité apparaît comme déterminant la localisation des tubercules. — **C. Dawydoff** : *Sur l'embryologie de Ctenoplana.*

Séance du 21 Avril 1941.

1° SCIENCES MATHÉMATIQUES. — **L. de Broglie** : *Sur l'interprétation de certaines équations dans la théorie des particules de spin 2.* On peut mettre en évidence dans les équations de la particule de spin 2 un système d'équations correspondant à un spin total 2 et trois systèmes correspondant a un spin total 1 se ramenant à la même forme que les équations du photon. Cette théorie paraît donc bien constituer une synthèse de la gravitation et de l'électromagnétisme à partir de la mécanique ondulatoire. — **J. Dufresnoy** : *Sur une nouvelle démonstration d'un théorème d'Ahlfors.*

2° SCIENCES PHYSIQUES. — **P. Lejay** : *Nouvelles déterminations de la pesanteur dans le Sud de la France.* — **P. Laurent** : *Les déformations subpermanentes des métaux* : La contraction subpermanente n'est que l'effet extérieur des tensions internes après suppression de la force extérieure. — **J. Lagrula** : *Mesures gravimétriques effectuées pendant l'année 1939 en Algérie, au Tanezrouft et au Niger.* — **A. Proca** : *Intégrales premières dans la théorie du mésoton.* Le tremblement de Schrödinger se produit pour le mésoton comme pour l'électron. — **O. Yadoff** et **V. Platoff** : *Sur un procédé permettant de réduire les pertes par effluves dans les machines électrostatiques.* — **J.-P. Duclaux** : *Une nouvelle loi des tensions de vapeur.*

3° SCIENCES NATURELLES. — **M. Abeloos** : *Sur la régénération du pied des Limaciens* : Le rôle organisateur dans la régénération du pied est joué par les tissus de la sole pédieuse ventrale.

Le Gérant : Gaston DOIN

Sté Gle d'Imp. et Edit., 1, rue de la Bertauche, Sens. — 6-41.